La Termodinámica y la Ingeniería como garantes del progreso y guías de lo posible

Luis María López González



LA TERMODINÁMICA Y LA INGENIERÍA COMO GARANTES DEL PROGRESO Y GUÍAS DE LO POSIBLE


UNIVERSIDAD
DE LA RIOJA

Prof. Dr. Luis María López González
Catedrático de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de La Rioja

LA TERMODINÁMICA Y LA INGENIERÍA COMO GARANTES DEL PROGRESO Y GUÍAS DE LO POSIBLE

LECCIÓN INAUGURAL DEL CURSO ACADÉMICO 2013-2014

Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones
2013

LÓPEZ GÓNZÁLEZ, Luis María
La Termodinámica y la Ingeniería como garantes del progreso y guías de lo posible : lección inaugural del curso académico 2013-2014 / Luis María López González.-- [Logroño] : Universidad de La Rioja, Servicio de Publicaciones, 2013
80 p. : il. ; 21 cm.
Lección inaugural del curso académico 2013-2014
ISBN 978-84-695-8661-7
1. Termodinámica. 2. Ingeniería. I. Universidad de La Rioja. Servicio de Publicaciones. II. Título
536.7
62
PHH – IBIC 1.1
TBC – IBIC 1.1



publicaciones.unirioja.es
E-mail: publicaciones@unirioja.es
Diseño de cubierta: Servicio de Comunicación de la Universidad de La Rioja
Imagen de la cubierta: “Calor, temperatura, Termodinámica... Ingeniería” (José Luis Álvarez Vélez)

ISBN: 978-84-695-8661-7

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los siglos el desarrollo de la Humanidad ha ido evolucionando de manera siempre compleja y no exenta de contradicciones y grandes dificultades.

La historia de la Termodinámica ha transcurrido como una sucesión de hechos, muchas veces sin una unión clara entre ellos, realimentándose unos a otros, hasta alcanzar el actual nivel de esta Ciencia, pilar valioso de la Ingeniería que con sólo cuatro Principios (Leyes de la Termodinámica) ha permitido que la Humanidad progrese espectacularmente desde el siglo XIX, definiendo lo que se puede hacer y marcando el límite hasta donde llega lo posible, como máximo inalcanzable, siempre referido a todo lo relacionado con el calor, la temperatura y sus circunstancias (Fig. 1).



Figura 1: Eolípila de Herón

Por razones prácticas, dejamos aparcadas tales consideraciones y otras muchas posteriores, todas de extraordinaria importancia, permitiéndonos presentar al final una breve bibliografía ordenada alfabéticamente por autores.

2. ANTECEDENTES

Los Ingenieros del pasado construyeron los termómetros como artilugios para medir la temperatura y los calorímetros para medir el calor, sin saber claramente qué eran ambos conceptos. Unas veces, confundiendo los mismos (temperatura y calor) y otras inventando sustancias mágicas (el calórico), de forma similar a lo que ocurrió en la Física con el ya olvidado "éter electromagnético".

Como buenos Ingenieros que eran, sabían sus objetivos:

> *"Solucionar los problemas planteados procurando no provocar otros nuevos, con los mínimos recursos disponibles, contribuyendo al progreso de forma notable, proporcionándonos una nueva Ciencia: La Termodinámica Clásica".*

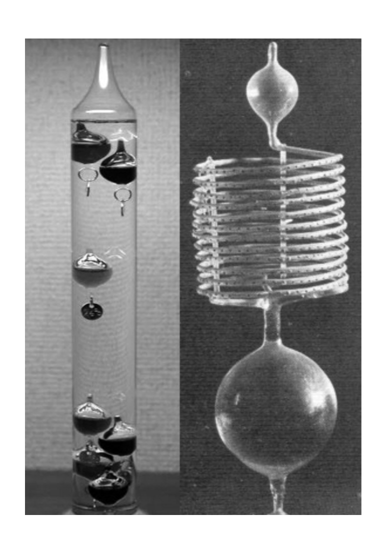


Figura 2: Termómetros

Año	Protagonista	Descubrimiento
1608	C. Drebbel	Termómetro de aire. Primer termómetro
1611	B. Telioux	Mejora el termómetro de aire
1638	R. Fludd	Termómetro similar al de Telioux
1641	Fernando II de Médicis	Termómetro de Galileo
1657	Academia del Cimento de Florencia	Construcción de múltiples termómetros
1701	O. C. Romer	Termómetro del espíritu del vino de 7 a 60
1702	G. Amontons	Termómetro de aire
1730	R. A. Ferchault de Reamur	Termómetro de 0 a 80 (espíritu del vino)
1724	D. G. Fahrenheit	Termómetro de mercurio
1741	A. Celsius	Termómetro de 0 a 100
1743	P. Casati	Similar al actual
1757	C. Cavendish	Termómetro de máxima y mínima.
1867	T. C. Allbut	Termómetro clínico de mercurio

Figura 3: Historia de la Termometría

2.1. La Termometría

En tiempos de Galileo, la Termodinámica no existía como tal Ciencia, si bien al estar basada en observaciones y experimentos sobre fenómenos térmicos que requieren el uso de termómetros, es lógico que la primera etapa de su evolución fuera lo que hoy denominamos Termometría. Para mediados del siglo XVIII, los termómetros utilizados eran válidos para los experimentos planteados, aunque la definición de temperatura se desarrollaría años después (Fig. 2 y Fig. 3).

2.2. La Calorimetría

Una segunda época en la evolución de la Termodinámica nace con la aparición de los calorímetros. Durante esta etapa, que podríamos denominar Preclásica, se elaboró la conocida teoría del calórico. Esta teoría se basaba en los postulados siguientes: 1) El calórico es un fluido elástico, cuyas partículas se repelen mutuamente con fuerza. 2) Las partículas del calórico son atraídas por partículas de materia, con diferente intensidad según las sustancias y sus estados de agregación. 3) El calórico es indestructible y no puede ser creado. 4) El calórico es perceptible (latente). El calórico latente es calórico que se ha combinado químicamente con partículas de sólido para formar líquido o de líquido para formar vapor. 5) El calórico pesa.

La teoría del calórico revolucionó los conocimientos de la época, manteniéndose hasta la mitad del siglo XIX. Con ella se desarrollaron las medidas de los calores específicos, siendo J. Black quien introdujo el concepto de afinidad por el calor, hoy denominada capacidad térmica y, más tarde, descubrió los calores latentes en las transiciones de fase. Posteriormente, con el estudio de las reacciones químicas, la cantidad de información experimental que parecía apoyar la teoría del calórico era realmente impresionante (Fig. 4 y Fig. 5).

A pesar de todos sus éxitos, la teoría del calórico experimenta una profunda crisis a mediados del siglo XIX, a raíz de los experimentos del conde de Rumford (B. Thompson). El aspecto más importante de estos experimentos es que ponían de manifiesto el hecho de que el trabajo mecánico es

una fuente inagotable de creación de calórico, de modo que éste no se conserva y no podía ser, por tanto, de naturaleza material. Propuso rechazar la idea de conservación del calórico, pero no hizo referencia a una ley más general de conservación que sustituyera a la antigua. No obstante, las ideas de Rumford fueron aprovechadas y ampliadas posteriormente por J. P. Joule, quien hacia 1844 propone la equivalencia entre el calor y el trabajo, desplazando así la teoría del calórico.

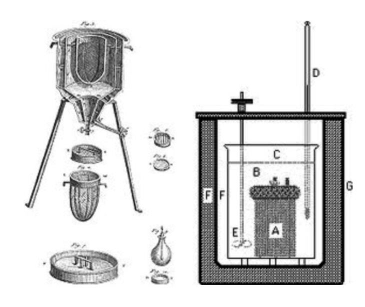


Figura 4: Calorímetros

2.3. Ciencia y técnica

El pensamiento griego distinguía claramente entre conocimiento teórico y saber práctico. Para Aristóteles la *epistemê* (ciencia) era una rama de la *sophia* o saber teórico de lo necesario, mientras la *tékhnê* (arte) no era considerada sino un conocimiento práctico de lo contingente. El desinterés de estos primeros exploradores del pensamiento científico hacia todo lo que fuera puramente manual, ha ido impregnando la historia del progreso hasta no hace mucho tiempo. Aún hoy, no es difícil encontrar quien sostenga que la diferencia entre ciencia y técnica es de orden jerárquico, como si la ciencia fuera la aristocracia del saber y la técnica su base plebeya. La reciente historia del progreso científico ha dejado bien claro, sin embargo, la interdependencia dialéctica entre Tecnología y saber teórico.

El investigador puro y el técnico tienen diferentes motivaciones, diferentes objetivos. Para el investigador técnico, una teoría sencilla que suministre estimaciones correctas y precisas dentro del margen de error permitido de un modo fácil y rápido, será preferible a aquella otra que controle detalles y cálculos muy afinados pero innecesarios, a la hora de obtener provecho de un fenómeno, de una aplicación, además de otras consideraciones operativas y económicas.

Todo ello no impide que ambos modos de aproximarse a la realidad se complementen, permitiendo así influencias positivas entre ellos, beneficiándose mutuamente. Las inteligencias deben sumarse, lo mismo que los esfuerzos.

Año	Protagonista	Descubrimiento
1765	J. Black	Distingue entre temperatura y calor. Introdujo conceptos como el calor específico y el calor latente de cambio de estado. Descubrió el CO_2.
1777	Laplace y Lavoisier	Teoría del calórico. Origen de la calorimetría. Calorímetro de hielo.
1798	Rumford	Trabajo mecánico es una fuente inagotable de creación de calórico, de modo que éste no se conserva y no podía ser, por tanto, de naturaleza material.
1824	Carnot	Idea del ciclo termodinámico
1842	Mayer	Calor, energía mecánica y energía química son intercambiables.
1843	Joule	Equivalencia entre el calor y el trabajo.
1844	Joule-Mayer	Equivalencia entre el calor y el trabajo. Desplazan definitivamente la teoría del calórico.

Figura 5: Historia de la Calorimetría

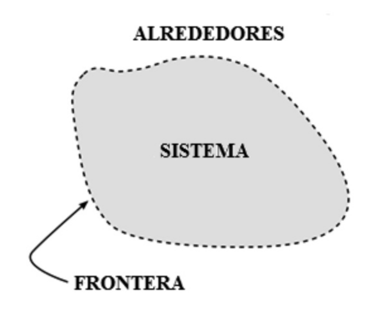


Figura 6: Sistema termodinámico

La evolución de las ciencias no sólo consiste en un aumento del volumen de sus conocimientos, sino en un cambio de la propia naturaleza del conocimiento. Esto queda reflejado en la frase de Henri Poincaré:

"La ciencia está formada de hechos, como la casa está construida de piedras; pero una colección de hechos no es una ciencia, así como un montón de piedras no es una casa".

3. SISTEMAS TERMODINÁMICOS Y VARIABLES

3.1. Definición y clasificación de los sistemas

Se entiende por sistema termodinámico cualquier región del espacio físico que contiene en su interior un gran número de individualidades (átomos, moléculas, iones, fotones, etc.) y que está delimitado del exterior por una superficie cerrada. Esta superficie a la que denominamos contorno o frontera, puede ser real o imaginaria, puede estar en reposo o en movimiento y, en general, puede cambiar de forma y de tamaño. Esta superficie separa el sistema del medio exterior, también denominado entorno o alrededores (Fig. 6).

Normalmente, el entorno se restringe a la zona que interacciona con el sistema.

El sistema termodinámico es la base donde se va a aplicar el análisis termodinámico.

En relación con la masa, clasificamos a los sistemas termodinámicos en dos tipos distintos: Cerrados, si a través de la superficie que lo delimita no hay flujo de masa, y abiertos, en caso contrario.

En los sistemas cerrados la superficie que los delimita debe ser impermeable y en los abiertos permeable, en general, y semipermeable si lo es sólo para algunas sustancias.

El sistema cerrado puede intercambiar energía con el medio exterior, en forma de calor o de trabajo. El sistema abierto puede intercambiar tam-

bién energía, la energía asociada a la masa, además de que puede intercambiar energía en forma de calor y de trabajo.

En la mayor parte de las aplicaciones de la Termodinámica de interés en la técnica, por ejemplo, en el estudio de turbinas, compresores, intercambiadores de calor, etc., se adopta el punto de vista de sistema abierto. Por lo que se define como sistema termodinámico un volumen de control y sobre él se aplican los Principios de la Termodinámica, realizándose los balances de masa, energía, entropía, exergía, etc.

En relación con la energía, un sistema se dice que es adiabático cuando solamente puede intercambiar trabajo. Si el sistema intercambia calor, pudiendo o no intercambiar trabajo, el sistema se denomina diatérmano.

Los conceptos de trabajo y calor los definimos inicialmente así:

- "Trabajo es cualquier interacción energética entre el sistema y su entorno tal que el efecto resultante de ambos podría haberse llevado a cabo de forma que el único efecto externo a ambos hubiera sido el levantamiento de un peso".
- "Calor es cualquier interacción sistema-entorno que, en exclusión de trabajo, es producida por una desigualdad de temperatura".

Un sistema se dice que está aislado cuando no puede intercambiar con el medio exterior ni masa ni energía, de manera que no puede recibir ninguna influencia del exterior. La superficie que limita a un sistema aislado ha de ser impermeable y ha de ser tal que impida el paso de calor y trabajo.

Un sistema es homogéneo cuando su composición química y estructura física es uniforme, es decir, cuando las variables específicas tienen el mismo valor en todo el sistema. Un sistema homogéneo está constituido por una sola fase.

Si un sistema es heterogéneo, para describir su estado termodinámico siempre lo podremos considerar formado por un número mayor o menor de partes homogéneas. Cada uno de estos subsistemas homogéneos consti-

tuye una fase, de forma que un sistema heterogéneo es un sistema multifásico.

Es importante resaltar que en esta Lección Inaugural vamos a referirnos a los denominados sistemas simples, que son sistemas homogéneos, isótropos, sin cargas y químicamente inertes, suficientemente grandes para que los efectos de superficie puedan ser despreciados y, además, no sometidos a la acción de campos eléctricos, magnéticos o gravitatorios.

Una vez que la teoría termodinámica se desarrolla para los sistemas simples es fácil desarrollarla para los denominados sistemas generalizados.

3.2. Estado de un sistema. Equilibrio termodinámico

Cuando hablamos del estado de un sistema nos referimos a las condiciones en que se encuentra en un instante dado, a su forma inequívoca de manifestarse. La Termodinámica adopta el punto de vista macroscópico, es decir, describe el estado de un sistema especificando un reducido número de parámetros macroscópicos. Estos son, en general, medibles, no implican ninguna hipótesis sobre la estructura de la materia y existen relaciones entre ellos, necesitándose un número muy reducido de parámetros para especificar el estado del sistema.

Un sistema se encontrará en equilibrio termodinámico cuando no sea capaz de experimentar un cambio finito desde un estado a otro de forma espontánea, es decir, si no está sometido a ninguna interacción. En definitiva, un sistema aislado en estado estacionario está en equilibrio termodinámico.

Disponemos del criterio necesario para saber si un sistema está o no en equilibrio. Desde luego, ha de satisfacer la condición de encontrarse en un estado estacionario. Cumplida esta condición, si además lo aislamos y observamos que no se modifica su estado, podemos entonces concluir que se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico.

3.3. El postulado del equilibrio estable

Un sistema se encuentra en un estado de equilibrio estable cuando no puede experimentar un cambio finito de estado sin que exista una interac-

ción entre el sistema y el medio exterior, tal que deje en éste una alteración finita. Como una consecuencia inmediata de esta definición se obtiene el corolario siguiente:

"Cuando un sistema aislado alcanza un estado estable, mientras permanezca aislado no puede experimentar una modificación finita de dicho estado".

Para que un sistema esté en equilibrio debe cumplir las condiciones de los **equilibrios mecánico, térmico y químico**.

El estado estable es el verdadero estado de equilibrio. Efectivamente:

"A partir de un cierto estado inicial, un sistema cuyas ligaduras no se modifican durante el proceso considerado, y que solamente puede experimentar procesos que no afectan para nada al medio exterior, alcanzará uno y solamente un estado estable final".

Por tanto, si en algunas circunstancias nos encontramos con sistemas que aparentemente lo contradicen, las razones de ese error pueden ser:

a) Aunque hemos creído que el sistema estaba aislado en realidad no era así, ya que estaba sometido a algún tipo de interacción del que no teníamos conocimiento.
b) No se ha esperado el tiempo suficiente para que el sistema aislado alcanzase el estado final de equilibrio estable.

En su evolución hacia ese estado de equilibrio final, el sistema ha alcanzado un equilibrio metaestable.

3.4. Variables termodinámicas. Tipos de variables

Para especificar el estado de equilibrio de un sistema termodinámico basta con conocer unos pocos parámetros macroscópicos que los denomi-

naremos variables termodinámicas. Estas tienen un valor fijo para cada estado de equilibrio, independientemente de cómo se alcance tal estado, es decir, no dependen de la historia del sistema. Por tanto, si entre dos estados de equilibrio existe una magnitud que toma siempre el mismo valor, esa magnitud es una variable termodinámica.

Hay dos tipos de variables termodinámicas: Intensivas (no dependen de la masa) y extensivas (dependen de la masa, son aditivas). La variable intensiva que resulta del cociente entre una variable extensiva y la masa del sistema, se denomina variable específica.

En general, utilizaremos letras mayúsculas para las variables extensivas y minúsculas para las específicas correspondientes. Así, V y v designarán el volumen y el volumen específico, respectivamente; E y e la energía y energía específica, respectivamente, etc.

Otra clasificación es en variables externas e internas. Las variables externas son las que definen el estado de movimiento del sistema como un todo y se miden respecto a estados de referencia externos al sistema. Las variables internas son características de la materia del sistema (presión, temperatura, capacidad térmica, etc.), midiéndose respecto a estados de referencia ligados al sistema.

3.5. Contornos y estados permitidos

Para especificar el estado de equilibrio de un sistema es necesario conocer el valor de sus variables termodinámicas. Al número mínimo de variables de estado que define el equilibrio se denomina grados de libertad del sistema. Para un sistema simple, dos variables intensivas especifican el estado de equilibrio.

Las condiciones particulares del contorno al que está sometido un sistema termodinámico ("sus ligaduras"), hacen que solamente pueda alcanzar un cierto número de estados de todos los posibles ("estados accesibles").

Si el contorno es tal que el volumen del sistema puede variar, diremos que es deformable, siendo rígido en caso contrario. Si permite el paso de calor es diatérmano y, si no lo permite, adiabático. Si puede pasar masa de cualquier

componente se denomina permeable; si sólo de alguno, semipermeable y, si impide el transporte de masa, impermeable.

Una ligadura, interna o externa, es una restricción que, de acuerdo con las leyes de la Mecánica, impide que un sistema pueda alcanzar ciertos estados que de otra manera serían alcanzables, de forma que impone en el sistema un parámetro físico de magnitud determinada.

Llamaremos estados permitidos a los potencialmente accesibles al sistema, permaneciendo inalteradas sus ligaduras. Una vez definidas las ligaduras que actúan sobre el sistema, se restringen igualmente sus estados permitidos.

3.6. Procesos termodinámicos

Un sistema experimenta un proceso termodinámico cuando alguna de sus variables de estado varía con el tiempo, de manera que el sistema que inicialmente se hallaba en un estado de equilibrio pasa a otro estado diferente.

Los efectos que un proceso produce son:

1. Hay una variación de estado, entre los estados inicial y final. Por definición, se considera que ambos son estados de equilibrio estable, mientras que los estados intermedios podrán ser de equilibrio o no.
2. El sistema evoluciona siguiendo una sucesión o línea de estados $R(x_i)$, llamada camino termodinámico.
3. Se produce una interacción sistema-entorno y, en definitiva, una modificación tanto del sistema como del entorno. Esta interacción se refleja mediante una serie de magnitudes físicas que dependen de la línea de estados, es decir, son funciones de línea. Ejemplos de dichas funciones de línea son el calor y el trabajo.

A una variación de estado le pueden corresponder distintas líneas de estado y, así mismo, a una misma línea de estado le pueden corresponder distintos procesos.

Para conocer en detalle el proceso no basta con definir el camino termodinámico, siendo necesario conocer la evolución del medio exterior, es decir, la forma en la que ha quedado modificado el ambiente como consecuencia de su interacción con el sistema.

Procesos de relajación

El proceso que experimenta un sistema aislado en equilibrio, desde que es perturbado hasta que alcanza finalmente el estado estable, se denomina proceso de relajación, y el tiempo necesario se denomina tiempo de relajación.

Procesos cuasiestáticos y no estáticos

Un proceso termodinámico se denomina cuasiestático si en la evolución del sistema, desde el estado inicial al final, las variables termodinámicas del sistema que se modifican varían de forma lo suficientemente lenta, de manera que las variables de estado están en todo momento definidas, es decir, se conoce la línea de estados del proceso.

Un proceso se puede considerar cuasiestático cuando la rapidez de cambio de las variables que determinan el estado del sistema es mucho menor que la velocidad media de variación de esas mismas variables en el proceso de relajación entre los mismos estados inicial y final.

Por el contrario, todos aquellos procesos en los que su tiempo de realización es del mismo orden que el tiempo de relajación, no podrán considerarse como cuasiestáticos, no siendo objeto de la Termodinámica (Clásica) sino de la Termodinámica de Procesos Irreversibles. Son los procesos no estáticos.

El concepto de proceso cuasiestático es muy importante debido a que numerosos procesos técnicos pueden ser modelados y tratados como tales.

Procesos reversibles e irreversibles

Un proceso es reversible cuando al invertir el sentido de realización del mismo, el sistema pasa por cada uno de los estados anteriores, regresando

al estado inicial sin que se haya producido ninguna modificación en el medio exterior. En definitiva, un proceso para ser reversible ha de cumplir estas dos condiciones:

1. La línea de estados del proceso inverso ha de ser idéntica a la del proceso directo, esto es, el proceso es reproducible.
2. El sistema y el medio exterior vuelven a su estado inicial, quedan restituidos. El proceso es por tanto restitutorio. Esta condición segunda es la más importante, de forma que hay autores que incluso consideran innecesaria la primera.

Así, para que un proceso sea reversible ha de ser posible restaurar las condiciones iniciales. Es decir, tanto el sistema como el medio exterior deben volver a su estado inicial, de manera que no quede ninguna huella, ninguna historia de que ese proceso había sido realizado.

Por tanto, si $\mathcal{L}_i$ y $\mathcal{L}_i^e$ son las funciones de línea del sistema y del entorno, debe haber por lo menos un proceso de retorno al estado inicial, de forma que se verifique:

$$\oint \delta \mathcal{L}_i = 0 \qquad \oint \delta \mathcal{L}_i^e = 0$$

Estas condiciones generales se reducen a una sola condición $\mathcal{L}_i$, eligiéndose por razones prácticas el calor Q, de forma que:

$$\oint_R \delta Q = 0 \qquad \oint_R \delta Q^e = 0$$

Para que un sistema esté en equilibrio termodinámico no basta con que esté en reposo, sino que además todas las acciones han de ser restitutorias. De esta manera, una forma alternativa de definir el proceso reversible es decir que es aquel que está formado por una línea de estados de equilibrio termodinámico.

Si el proceso es no restitutorio, es decir, si no pueden volver el sistema y el medio exterior a las condiciones iniciales, el proceso es entonces irreversible. Evidentemente, ningún proceso no estático puede ser reproducible, ya que se desconoce la línea de estados y, por tanto, será irreversible.

Causas típicas de irreversibilidad son los fenómenos de disipación (rozamientos, fricción por velocidad, etc.), los procesos de mezcla, las reacciones químicas y los fenómenos de histéresis.

Procesos infinitesimales

Un proceso se dice que es infinitesimal si en virtud del mismo las variables de estado que se modifican lo hacen según una variación infinitesimal. Por definición, todo proceso infinitesimal es cuasiestático. Por otra parte, todo proceso cuasiestático finito puede considerarse como una sucesión de procesos infinitesimales.

Procesos cíclicos

Un sistema experimenta un proceso cíclico cuando después de pasar por una serie de estados intermedios, el estado final coincide con el inicial. Por consiguiente, después de realizarse un proceso cíclico no ha habido modificación de las variables termodinámicas del sistema. Los procesos cíclicos podrán o no ser cuasiestáticos.

Este tipo de procesos tiene un gran interés en la Termodinámica, ya que numerosas instalaciones, como las centrales termoeléctricas, turbinas de gas, máquinas frigoríficas, etc., están basadas en el proceso cíclico que experimenta el denominado agente de transformación.

4. EL TRABAJO SEGÚN LA TERMODINÁMICA

El trabajo en Termodinámica se define de la forma siguiente:

> *"Cuando una interacción entre dos sistemas cerrados es tal que lo que ocurre en cada uno de ellos podría haber sido llevado a cabo de*

forma que el único efecto externo a ambos hubiera sido la variación de nivel de un peso, se dice que entre los sistemas tiene lugar una interacción de trabajo puro y que se transfiere trabajo entre ambos".

La definición anterior implica, por tanto, que para comprobar si en una interacción hay trabajo intercambiado, es necesario considerar lo que pasa en el sistema y en el medio exterior, no sólo el efecto en uno de ellos.

El criterio adoptado en Ingeniería consiste en considerar positivo el trabajo que sale del sistema y, por consiguiente, negativo el suministrado al sistema (Fig. 7).

4.1. Trabajo de rozamiento

Si sobre los límites de un sistema actúan fuerzas tangenciales o esfuerzos cortantes, es posible que el sistema intercambie un trabajo mecánico, aunque no exista variación de volumen. Las fuerzas tangenciales, cuyos puntos de aplicación se desplazan al deformarse los límites del sistema, dan origen al trabajo de rozamiento o, en general, al trabajo disipativo.

En un proceso reversible basta una modificación infinitesimal para que el proceso se realice en sentido contrario, de forma que el trabajo será igual pero de signo contrario respecto al del proceso realizado en el sentido original. Por el contrario, el trabajo de rozamiento es unidireccional, de forma que su efecto no puede anularse, es decir, no se puede invertir el proceso original y recuperar el trabajo.

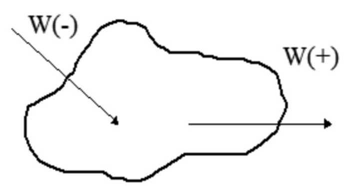


Figura 7: Convenio de signos para el trabajo

5. PRINCIPIO CERO Y TEMPERATURA

5.1. Equilibrio térmico entre sistemas

Consideremos dos sistemas I y II consistentes en dos depósitos de paredes rígidas y adiabáticas. Los ponemos en contacto mediante una barra diatérmana recubierta, a su vez, por una superficie adiabática. Los sistemas I y II evolucionan hasta alcanzar un estado final de equilibrio estable (Fig. 8).

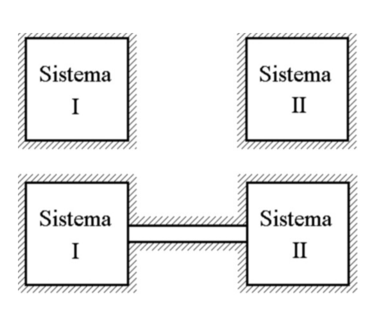


Figura 8: Sistemas en equilibrio térmico

Durante el proceso, tanto las ligaduras de tipo mecánico del sistema I como las del II permanecen inalteradas. La interacción que ha tenido lugar no ha supuesto un intercambio de trabajo. Se trata de una interacción calorífica pura.

Si (X_I, Y_I) e (X_{II}, Y_{II}) son las variables independientes de los sistemas I y II, respectivamente, en la interacción calorífica que consideramos ambos sistemas experimentan un cambio de estado, por lo que sus variables independientes se modifican. Después de un cierto tiempo alcanzan unos nuevos valores estacionarios, diciéndose entonces que los sistemas están en equilibrio térmico.

Cualquier cambio de estado que se produzca en un sistema originará, en general, un cambio de estado en el otro. Si una vez que se ha alcanzado el equilibrio térmico el estado de un sistema permanece constante, el del otro sistema sólo puede variar dentro de ciertos límites, esto es, sus variables independientes sólo pueden variar de forma restringida, satisfaciendo en todo momento una cierta ecuación de restricción. Así, para el sistema II, esa ecuación de restricción será:

$$f(X_{II}, Y_{II}) = 0$$

Una ecuación similar deberá satisfacer el sistema I, si el estado del sistema II no se modifica. Podemos, pues, hacer la afirmación de que, para dos sistemas que interaccionan a través de una pared diatérmana, existe una ecuación entre sus variables independientes. En efecto, cuando el estado del sistema I cambia, se modifica también la ecuación anterior, lo que nos permite escribir:

$$F(X_I, Y_I, X_{II}, Y_{II}) = 0$$

que es la ecuación del equilibrio térmico entre los sistemas I y II. Si la pared diatérmana fuera reemplazada por una adiabática, esta ecuación de restricción ya no existiría.

En definitiva, cuando dos sistemas están acoplados a través de una pared diatérmana, una vez alcanzado el equilibrio tienen una propiedad en común que llamaremos temperatura.

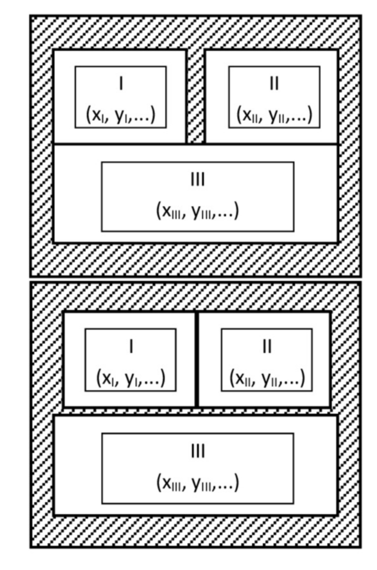


Figura 9: Principio Cero de la Termodinámica

5.2. El Principio Cero de la Termodinámica

Supongamos tres sistemas cerrados I, II y III que se encuentran en el interior de una pared rígida (impide el paso de trabajo) y adiabática (impide el paso de calor). Los sistemas I y II están separados entre sí por una pared adiabática, mientras que están separados del III por una pared diatérmana que permite, por tanto, la interacción térmica. Podemos decir que el sistema I está en equilibrio térmico con el III e, igualmente, el II con el III (Fig. 9).

Los sistemas I y II, a pesar de que están separados por una pared adiabática, están en equilibrio térmico entre sí. En efecto, si reemplazamos la pared que antes era adiabática por una diatérmana y sustituimos la pared diatérmana que separaba a los sistemas I y II de III por una adiabática, es un hecho experimental que, a pesar de ese cambio, no se produce ninguna modificación en el estado de los sistemas I y II.

Podemos generalizar este hecho diciendo:

"Dos sistemas que se encuentran en equilibrio térmico con un tercero, están en equilibrio térmico entre sí".

Esta propiedad transitiva del equilibrio térmico se conoce como el Principio Cero de la Termodinámica y fue formulado por R. H. Fowler en 1931. Como los denominados Primer y Segundo Principios fueron establecidos mucho antes, es por lo que se le denomina el Principio Cero.

Como consecuencia del Principio Cero, la existencia del equilibrio térmico entre dos sistemas puede verificarse a través de un sistema intermediario, al que denominaremos termómetro, sin necesidad de que exista contacto entre ellos a través de una superficie diatérmana.

5.3. Concepto de temperatura

Basándonos en la condición del equilibrio térmico y en el Principio Cero anteriormente enunciado, vamos a comprobar que para todo sistema existe una cierta función de las variables independientes tal que toma el mismo valor para todos los sistemas que se encuentran en equilibrio térmico entre sí. Precisamente a esta función es a la que denominamos temperatura.

Consideremos nuevamente los tres sistemas del apartado anterior. Si entre los sistemas I y II existiera equilibrio térmico, veíamos que se ha de satisfacer una relación del tipo:

$$F_{I\text{-}II}\ (X_I, Y_I, X_{II}, Y_{II}) = 0$$

Si, además, existiera equilibrio térmico entre I y III, se habría de satisfacer la ecuación:

$$F_{I\text{-}III}\ (X_I, Y_I, X_{III}, Y_{III}) = 0$$

Despejamos, por ejemplo, la variable X_I de ambas ecuaciones e igualamos las expresiones que resultan, se obtiene la igualdad:

$$f_{I\text{-}II}\ (Y_I, X_{II}, Y_{II}) = f_{I\text{-}III}\ (Y_I, X_{III}, Y_{III}) \qquad \text{(Ec. 1)}$$

Ahora bien, según el Principio Cero anteriormente expuesto, también el sistema II ha de estar en equilibrio térmico con el III, por lo que se ha de satisfacer una relación del tipo:

$$F_{II\text{-}III}\ (X_{II}, Y_{II}, X_{III}, Y_{III}) = 0 \qquad \text{(Ec. 2)}$$

Desde el punto de vista físico, esta ecuación representa el equilibrio térmico entre los sistemas II y III y, por lo tanto, ha de poder deducirse de la Ec. 1, que nace del equilibrio térmico entre los sistemas I-II y I-III. Ahora

bien, mientras que en la Ec. 1 aparece la variable Y_I, en la Ec. 2 esta variable no está presente. La consideración anterior, consecuencia del Principio Cero, nos indica que la dependencia de las funciones f_{I-II} y f_{I-III} respecto de la variable Y_I ha de ser tal que, al igualar ambas funciones, esa dependencia desaparezca.

Para que esto ocurra así, la forma más general de esas funciones **f** ha de ser del tipo siguiente:

$$f_{I-II} = \phi\,(Y_I)\cdot\beta\,(X_{II}, Y_{II}) + \eta\,(Y_I)$$
$$f_{I-II} = \phi\,(Y_I)\cdot\gamma\,(X_{III}, Y_{III}) + \eta\,(Y_I)$$

donde ϕ, β, y η son funciones arbitrarias.

Resulta entonces que la Ec. 1 se reduce a:

$$\beta\,(X_{II}, Y_{II}) = \gamma\,(X_{III}, Y_{III})$$

Si volvemos a repetir todo este tipo de consideraciones, pero ahora suponiendo el equilibrio térmico inicial entre los sistemas III-I y III-II, hubiéramos llegado finalmente a una ecuación del tipo:

$$\alpha(X_I, Y_I) = \beta\,(X_{II}, Y_{II})$$

análoga a la anterior, pero ahora referido a los sistemas I y II, y en la que α es otra función arbitraria.

Uniendo ambas igualdades, podemos finalmente escribir:

$$\alpha\,(X_I, Y_I) = \beta\,(X_{II}, Y_{II}) = \gamma\,(X_{III}, Y_{III})$$

El contenido físico de esta igualdad nos está indicando que, para cualquier sistema existe, una cierta función de sus variables independientes, tal que toma el mismo valor para todos los sistemas que se encuentren en equilibrio térmico. Precisamente a esta función la denominamos temperatura.

Supongamos que considerásemos los diferentes estados del sistema I tales que la función α tome el valor α_1. Todos los posibles estados para los sistemas II y III que están en equilibrio térmico con esos estados de I se encuentran sobre las curvas de ecuaciones,

$$\beta\,(X_{II}, Y_{II}) = \alpha_1\,;\ \gamma\,(X_{III}, Y_{III}) = \alpha_1$$

tal como se muestra en la Fig. 10. En el caso de tres variables independientes, esos estados se representarían mediante una superficie en el espacio y, si el número de variables fuera mayor, sería una hipersuperficie en un hiperespacio.

Si modificamos el valor de α_1 a α_2, encontramos que el conjunto de estados de los sistemas II y III en equilibrio térmico serán, evidentemente, otros y se encontrarán sobre las curvas de ecuaciones:

$$\beta\,(X_{II}, Y_{II}) = \alpha_2\,;\ \gamma\,(X_{III}, Y_{III}) = \alpha_2$$

A estos conjuntos de curvas (α_1, β_1, γ_1), (α_2, β_2, γ_2)... los denominaremos isotermas correspondientes. La experiencia indica que, a diferencia de lo que se muestra en la Fig. 10, sus pendientes no tiene por qué variar de forma continua.

Puesto que los sistemas considerados son arbitrarios, está claro que para cualquier sistema se puede trazar su red de isotermas. Asimismo, adoptando un convenio previo, podemos adscribir unos valores numéricos a las isotermas correspondientes, de manera que esos números representarán el valor de la temperatura, común para todos los sistemas en equilibrio térmico.

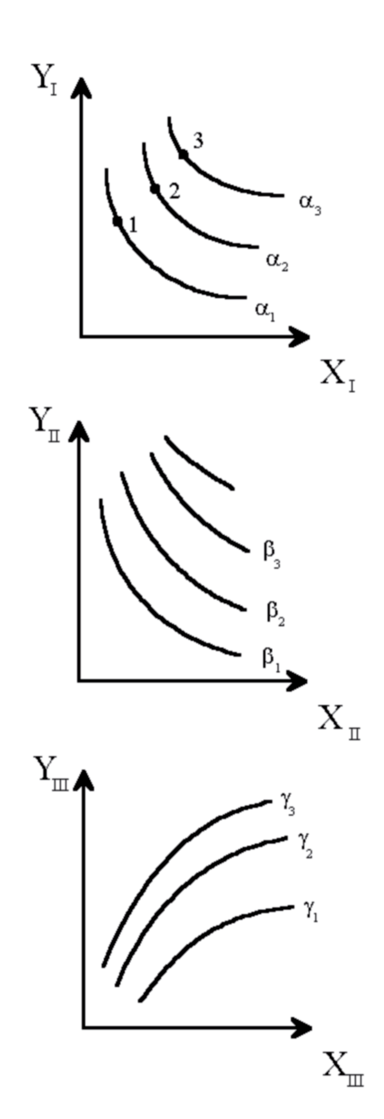


Figura 10: Concepto de temperatura. Isotermas

5.4. Termómetros y escalas de temperatura empírica

El proceso de asignar valores numéricos a las isotermas correspondientes de todos los sistemas es totalmente arbitrario y, por ello, responde a convenios previamente adoptados. Se trata de establecer una escala en la cual se puedan ordenar las diferentes temperaturas de un sistema en una

secuencia continua. Es, por tanto, necesario elegir una unidad fundamental y un origen (el "cero"). Como ha ocurrido con otras magnitudes, se utilizan todavía diferentes escalas.

Para establecer la escala de temperatura, habrá que elegir en primer lugar un sistema de referencia, esto es, un termómetro. En principio, no existen restricciones sobre el tipo de sistemas que puedan elegirse como termómetros, aunque hay algunos que son más sencillos y convenientes que otros.

Básicamente hay cuatro tipos de sistemas utilizados como termómetros. Todos ellos presentan la característica común de que su estado de equilibrio se especifica con dos variables independientes.

El tipo de termómetro más utilizado es de líquido en vidrio, consistente en un tubo capilar que termina en un extremo por un bulbo y cerrado por el otro. El bulbo contiene un líquido, tal como mercurio o alcohol, y el espacio por encima de él es ocupado por el vapor a una presión muy baja pero variable, o bien por una mezcla del vapor con un gas inerte. El estado del termómetro se fija mediante la presión P y la longitud de líquido en la columna termométrica L.

Un segundo tipo son los termómetros de resistencia, consistentes en un hilo metálico, generalmente de platino o níquel, cuyo estado se determina mediante la resistencia eléctrica R y la tensión J aplicada a sus extremos.

Un tercer tipo son los termopares, consistentes en un par de hilos de metales distintos, por ejemplo, platino y una aleación de platino y rodio, o bien cobre y *constantan*, soldados por sus extremos y cerrando un circuito eléctrico. Una soldadura se mantiene a temperatura constante y el estado del termopar se fija mediante la f.e.m. ε generada y la tensión J en los hilos.

Finalmente, se encuentran los termómetros de gas cuyo estado se fija mediante la presión P y el volumen V ocupado por el gas.

Es necesario tener presente que, si se tienen en cuenta los detalles individuales, estos cuatro tipos de termómetros representan en realidad una gran variedad de sistemas. La especificación del termómetro estándar utili-

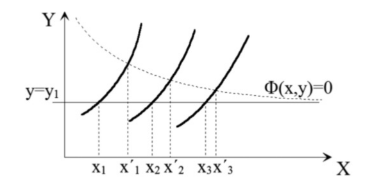


Figura 11: Isotermas de un termómetro

zado para la definición de la escala de temperaturas debe incluir una descripción exacta de los detalles más pequeños.

Una vez elegido un termómetro, debe establecerse una norma para asignar números a las isotermas correspondientes de todos los sistemas. La manera más sencilla de hacer esto será manteniendo una propiedad del termómetro constante y relacionar la temperatura con la otra propiedad, a la que denominaremos variable termométrica.

En la Fig. 11 se representan las isotermas de un termómetro cuyo estado se especifica mediante las variables X e Y. Según lo que acabamos de exponer, fijamos el valor de una variable, por ejemplo, para $Y = Y_1$ y se miden los valores que toma la variable X para las diversas isotermas: X_1, X_2...

En lugar de fijar un valor particular de una de las variables se puede, también, establecer una función arbitraria ϕ (X, Y) = 0 (que se representa en la Fig. 11 mediante la línea discontinua) y medir los valores de la variable X. A saber, X'_1, X'_2, etc.

Si nos referimos a los cuatro tipos de termómetros anteriormente considerados, tanto en los termopares como en los termómetros de resistencia se mantiene la tensión constante. En un termómetro de gas se puede mantener constante, bien la presión o bien el volumen, y se mide la temperatura en función de la variación de la otra variable. En el caso de un termómetro de líquido, la presión variará según asciende el líquido por el capilar, de forma que entre P y L existe una relación ϕ (p, L) = 0, siendo la longitud L la variable o propiedad termométrica.

La función termométrica

Finalmente, para asignar un valor numérico a la temperatura, es decir, para construir una escala de temperatura empírica, es necesario establecer una relación funcional entre la variable termométrica X y la temperatura t, es decir:

$$t = t\,(X)$$

Esta función ha de cumplir las siguientes condiciones:

1. Ha de ser continua, sin presentar discontinuidades ni puntos angulosos.
2. Biunívoca, de forma que a cada valor de X corresponde un sólo valor de t y viceversa.
3. Monótona, para que sean del mismo signo el crecimiento de t y de X (generalmente monótona de derivada positiva).

Una vez satisfechas estas condiciones, la elección del tipo de función, conocida como función termométrica, es totalmente arbitraria.

La función termométrica más simple es la proporcionalidad directa:

$$t = A \cdot X \qquad \text{(Ec. 3)}$$

La siguiente en grado de complejidad sería la relación lineal:

$$t = B \cdot X + C \qquad \text{(Ec. 4)}$$

o la relación logarítmica:

$$t = D \cdot \log X + E \qquad \text{(Ec. 5)}$$

En todas las funciones termométricas aparece un cierto número de constantes (A, B, C, etc.) que es necesario determinar. En principio, se podría asignar un valor numérico arbitrario a esas constantes, lo que haría difícil la comparación de las medidas efectuadas por diferentes observadores. Por ello se eligen unos sistemas patrón en estados de equilibrio fácilmente reproducibles. Así, todas las sustancias funden o solidifican a una temperatura fija, si la presión es mantenida constante. Igualmente, la vaporización se efectúa a una temperatura determinada, fijado el valor de la presión. Estos sistemas se denominan puntos fijos.

Si a las temperaturas de estos puntos fijos se les asigna unos ciertos valores fijos, todas las escalas de temperatura que construyamos coincidirán

en esos puntos y la comparación entre ellas se habrá facilitado en gran manera. En consecuencia, en lugar de asignar unos valores arbitrarios a las constantes anteriores se eligen tantos puntos fijos como constantes haya en la ecuación termométrica y se asigna unos valores convencionales a sus temperaturas.

Así, para la Ec. 3 elegiremos un punto fijo al que asignaremos un valor de la temperatura t_f. Leyendo el valor de la variable termométrica en dicho punto X_f, habremos definido la constante A, ya que $A = t_f / X_f$ y, por tanto, la ecuación termométrica será:

$$t = \frac{t_f}{X_f} X \qquad \text{(Ec. 6)}$$

Si se elige la función termométrica de la Ec. 4, será necesario seleccionar dos puntos fijos. Si asignamos los valores t_1 y t_2 a sus temperaturas, siendo X_1 y X_2 las variables termométricas para dichos puntos, respectivamente, la ecuación termométrica resultante es:

$$t = \frac{t_2 - t_1}{X_2 - X_1} X + \frac{X_2 t_1 - X_1 t_2}{X_2 - X_1} \qquad \text{(Ec. 7)}$$

Una escala de temperaturas establecida de esta manera, esto es, ligada a una determinada variable termométrica de un determinado termómetro y según una función termométrica totalmente arbitraria, es una escala de temperatura empírica.

Antes de 1954 la ecuación termométrica habitualmente utilizada era la relación lineal de la Ec. 7, siendo los dos puntos fijos universalmente adoptados el punto de hielo y el de vapor. El punto de hielo se define como el estado de equilibrio de un sistema consistente en hielo y agua saturada de aire a la presión atmosférica normal; también se le conoce como punto de fusión del hielo. Por otra parte, el punto de vapor es el sistema consistente en agua líquida en equilibrio termodinámico con su vapor a la presión atmosférica normal, conocido también como punto de ebullición del agua.

En la escala Celsius las temperaturas del punto de hielo y vapor se fijan arbitrariamente en t_h = 0ºC y t_v = 100ºC. En la escala Fahrenheit utilizada en el mundo anglosajón, esas temperaturas son t_h = 32°F y t_v = 212°F, de modo que t_v - t_h = 180°F y, por tanto, 1ºC = 1,8ºF.

La función termométrica resultante para la escala Celsius es:

$$t(X) = 100 \frac{X - X_h}{X_v - X_h} \qquad \text{(Ec. 8)}$$

Y para la escala Fahrenheit:

$$t(X) = 32 + 180 \frac{X - X_h}{X_v - X_h} \qquad \text{(Ec. 9)}$$

siendo X_h y X_v el valor del parámetro termométrico en el punto de hielo y de vapor, respectivamente.

Si dispusiéramos de un cierto número de termómetros, incluso aunque fueran del mismo tipo y se diferenciaran solamente en detalles constructivos, esas escalas de temperatura no coincidirían, excepto para los puntos de hielo y de vapor.

La temperatura que nos señala cada termómetro es diferente, dependiendo del tipo de termómetro y de la función termométrica elegida, de manera que en principio no tenemos ningún criterio para saber cuál es la temperatura "verdadera". Cabe pensar en la posibilidad de la existencia de un tipo de termómetro para el que la temperatura medida no dependa para nada de su naturaleza. Este tipo de termómetros resultan ser una consecuencia del Segundo Principio de la Termodinámica y a la temperatura medida con ellos la denominaremos temperatura termodinámica.

De cualquier manera, para superar las dificultades comentadas y conseguir que las lecturas de los diferentes termómetros coincidan, será necesario calibrarlos. Para ello, se elige un termómetro patrón y se calibran con respecto a él todos los demás. El termómetro patrón elegido es precisamente el de gas. La razón de esta elección estriba en que sus lecturas coinciden con las del termómetro al que antes nos referíamos y que mide la temperatura termodinámica.

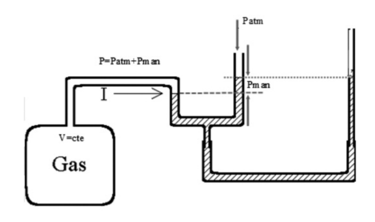


Figura 12: Termómetro de gas

5.5. El termómetro de gas

Consiste en esencia en un depósito conteniendo en su interior una masa de un cierto gas. Puesto que el número de variables independientes que fijan el estado del gas son dos, si se mantiene constante su presión P, el volumen ocupado por el gas V variará conforme varíe la temperatura, de forma que podremos utilizar el volumen como variable termométrica. Si por el contrario fijamos el volumen, la presión variará con la temperatura y de esta forma utilizaremos la presión como variable termométrica. En el primer caso tenemos el termómetro de gas a presión constante y en el segundo a volumen constante.

La Fig. 12 representa el esquema conceptual de un termómetro de gas a volumen constante. El índice I indica la posición en que debe mantenerse en todo momento la superficie libre del mercurio, para lo cual bastará modificar la posición del tubo auxiliar que está conectado al manómetro.

Siguiendo las sugerencias de lord Kelvin y posteriormente de W. F. Giauque, en la X Conferencia Internacional de Pesos y Medidas de 1954 se acordó definir la escala de temperatura empírica del termómetro de gas utilizando la relación termométrica de la Ec. 6, en la que solamente aparece una constante, por lo que se requiere un único punto fijo.

El punto fijo elegido es el denominado punto triple del agua. Este sistema consiste en agua líquida en equilibrio con hielo y con vapor. Una sustancia pura puede presentarse como máximo en tres estados de agregación (fases) distintos en equilibrio. Siempre que las tres fases estén presentes y en equilibrio, la temperatura y la presión tienen un valor fijo. Así, pues, mientras que la temperatura del punto de hielo y de vapor depende de si la presión se mantiene exactamente a una atmósfera así como de la pureza de la sustancia, esa temperatura fija del punto triple depende de la pureza de la sustancia utilizada.

A la temperatura del punto triple del agua, a la que denominamos t_{PT}, se le asigna por convenio el valor t_{PT} = 273,16 K, donde el símbolo K indica temperatura en la escala absoluta o Kelvin. Puede parecer sorprendente este valor, pero la razón de esta asignación es de tipo práctico.

Así, pues, siendo P_{PT} el valor de la variable termométrica en el punto triple, la ecuación termométrica del termómetro de gas a volumen constante sería:

$$t = 273{,}16 \left(\frac{P}{P_{PT}} \right)_V \qquad \text{(Ec. 10)}$$

Para leer temperaturas con este termómetro operaríamos de la siguiente manera: Pondríamos el termómetro en equilibrio térmico con el punto triple del agua y haríamos la lectura correspondiente, es decir, mediríamos P_{PT}. A continuación, pondríamos el termómetro en contacto térmico con el sistema cuya temperatura se desea medir y leeríamos el valor de la variable termométrica, esto es, P. Mediante la función termométrica de la Ec. 10 determinaríamos la temperatura de ese sistema en la escala Kelvin (grado kelvin o, mejor, kelvin).

Sin embargo, nos encontramos con las mismas dificultades que se presentan en cualquier otro tipo de termómetro, es decir, que la escala así construida es una escala empírica. En efecto, si modificamos la masa del gas contenida en el recipiente del termómetro y volvemos a realizar las mediciones, observamos que los valores obtenidos son diferentes. Así, si representamos en un gráfico sobre el eje de abscisas las lecturas obtenidas para el punto triple del agua y sobre el de ordenadas la relación de lecturas P/P_{PT}, resulta que los puntos obtenidos no están sobre una misma horizontal y, en definitiva, las temperaturas leídas son diferentes. Por otra parte, si sustituimos el gas del termómetro por otro de naturaleza distinta, nos encontramos con que las temperaturas leídas son también diferentes (Fig. 13).

En principio, el termómetro de gas no presenta ninguna ventaja sobre los demás, ya que sus lecturas están asociadas a las características particulares del termómetro, pues según acabamos de comentar, varían con la masa y la naturaleza del gas que se utilice.

Ahora bien, si comparamos las lecturas del termómetro con diferentes gases, conforme vamos extrayendo progresivamente masa de la ampolla, nos encontramos con que esas lecturas van haciéndose cada vez más próximas. De hecho, extrapolando los resultados al límite en que la

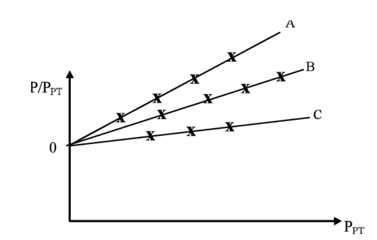


Figura 13: Lecturas de un termómetro de gas con diferentes gases

masa sea nula (situación equivalente a los gases ideales), ocurre que las lecturas de todos los termómetros coinciden (véase el punto 0 de la Fig. 13).

Por tanto, es conveniente adoptar una nueva función termométrica, la que resulta de extrapolar las lecturas del termómetro de gas al límite de presión cero. La temperatura así obtenida, a la que representamos con el símbolo θ, no depende de las características del gas particular, sino del comportamiento común de todos los gases reales conforme la presión tiende a cero. Además, es independiente de los detalles de diseño y fabricación del termómetro, lo que asegura una buena reproducibilidad de las lecturas.

Así, la función termométrica para un termómetro de gas viene definida por la ecuación:

$$\theta = 273{,}16 \lim_{P_{PT} \to 0} \frac{P}{P_{PT}} \qquad \text{(Ec. 11)}$$

Si en lugar del termómetro de gas a volumen constante hubiéramos considerado el de presión constante, la escala termométrica de sería:

$$\theta = 273{,}16 \lim_{P_{PT} \to 0} \frac{V}{V_{PT}} \qquad \text{(Ec. 12)}$$

Por último, es también posible utilizar como parámetro termométrico el producto PV. Evidentemente, PV es una variable termodinámica y tiene un valor dado cuando el estado del gas está fijado. En consecuencia, podríamos elegir el producto PV y la presión o el volumen como las dos variables independientes del gas. Cuando esto se hace así, la escala termométrica de gas perfecto se definirá según la ecuación:

$$\theta = 273{,}16 \lim_{P_{PT} \to 0} \frac{V}{V_{PT}} \qquad \text{(Ec. 13)}$$

5.6. Relaciones entre las diferentes escalas

Con el fin de eliminar esta dependencia de las técnicas experimentales, es posible redefinir la escala Celsius, obteniéndose una escala que a todos los efectos es idéntica a la escala Kelvin, salvo que el cero se desplaza a:

$$\theta_h = 273{,}15\mathrm{K} + \Delta\theta_h \pm \varepsilon_h$$

Consideraciones similares podríamos haber realizado en relación con la escala Fahrenheit y Rankine:

$$\theta\,(^{\circ}\mathrm{R}) = 459{,}67 + \theta\,(^{\circ}\mathrm{F})$$

Las escalas Celsius, Kelvin, Fahrenheit y Rankine contienen en la actualidad una sola constante arbitraria y sólo se requiere un punto de medida, el punto triple del agua. El cero absoluto está fijado en ambas escalas y no será modificado en el futuro. Sin embargo, los valores asignados al punto de hielo y de vapor son experimentales y pueden ser revisados (Fig. 14).

Aunque el símbolo T está reservado a la temperatura termodinámica, a partir de ahora identificaremos la temperatura del termómetro de gas con T, como veremos posteriormente.

Puntos	ºC	K	ºF	ºR
Vapor	100	373,15	212	671,67
Triple	0,01	273,16	32,02	491,69
Hielo	0,00	273,15	32	491,67
Cero (*)	-273,15	0	-459,67	0

Figura 14: Escalas de temperaturas

6. ENERGÍA, ENERGÍA INTERNA Y CALOR

La energía definida en la Termodinámica es una generalización del concepto de energía en Mecánica. La variación de energía se compondrá de la variación de energía cinética de traslación, de rotación de un cuerpo rígido alrededor de un eje; de energía elástica, eléctrica, magnética; de tensión superficial, etc.

Además de estas formas de energía, está la energía asociada con procesos que ocurren en sistemas simples en reposo, es decir, en ausencia de campos eléctricos y magnéticos y en ausencia de tensión superficial y efectos capilares, etc. Esta forma de energía recibe el nombre de **energía interna** y la representaremos con el símbolo U.

Así pues, utilizando los subíndices apropiados, se puede escribir que la variación de energía es:

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_{cin} + \Delta E_{pot} + \Delta E_{el} + \Delta E_{mag} + ... \quad \text{(Ec. 14)}$$

y para un proceso infinitesimal:

$$dE = dU + dE_{cin} + dE_{pot} + dE_{el} + dE_{mag} + ...$$

En el caso particular de un sistema simple en reposo que experimenta un proceso adiabático, podemos escribir la igualdad:

$$U_2 - U_1 = - W_{12}^{ad} \quad \text{(Ec. 15)}$$

La Ec. 15 constituye la definición de la energía interna según la Termodinámica Clásica. En una situación general en la que el entorno no es adiabático, deja de cumplirse la Ec. 15, esto es, $-W_{12} \neq \Delta U$. Para transformar esta desigualdad en una igualdad, introducimos el término Q, al que llamamos calor, siendo entonces, por definición:

$$Q_{12} = W_{12} + \Delta U \quad \text{(Ec. 16)}$$

Este concepto de calor, al que podemos denominar calor axiomático, se corresponde con el concepto de calor empírico o calorimétrico.

Las experiencias de Mayer y Joule, a mediados del siglo XIX, consistieron en desarrollar procesos cíclicos en los que una parte se realiza adiabáticamente, con el intercambio de trabajo W_{12}, para volver al estado inicial sin intercambio de trabajo y con el intercambio de calor Q_{21}^{c} (calorimétrico). En todos los casos se comprobó el cumplimiento de la relación:

$$\frac{W_{12}}{Q_{21}^{c}} = J = 4{,}1868\,J/cal \quad \text{(Ec. 17)}$$

independientemente de la naturaleza del sistema. A dicho valor constante se le denominó equivalente mecánico del calor. Históricamente representó

la desaparición de la, hasta entonces vigente, teoría del calórico y la aceptación de la Ley de Conservación de la Energía como principio general de la Física. Pues bien, si consideramos el proceso cíclico 1-2-1, puesto que $\Delta U = 0$, la Ec. 16 se convierte, en este caso en:

$$Q_{21} = W_{12}$$

Si para ese mismo proceso cíclico se aplica la Ec. 17 y se comparan ambos resultados, se obtiene que:

$$Q_{21}(J) = \underline{J} Q^{c}_{21}(cal) \qquad \text{(Ec. 18)}$$

La constante $\underline{J}$ puede hacerse igual a la unidad, simplemente midiendo a partir de ahora el calor empírico en unidades de trabajo. De esa forma queda comprobada la correspondencia entre ambos conceptos de calor. En definitiva, el calor es otra forma de intercambio de energía diferente al trabajo. Dado que puede ser absorbido o cedido por el sistema, es necesario establecer un criterio de signos. Consideramos positivo el calor que absorbe el sistema y negativo el calor cedido por él (Fig. 15).

7. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Para un proceso finito entre dos estados 1 y 2, siendo Q_{12} el calor absorbido y W_{12} el trabajo realizado, resulta:

$$\Delta U = Q_{12} - W_{12} \qquad \text{(Ec. 19)}$$

y en un proceso elemental:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Todo esto nos permite enunciar el Primer Principio en sistemas cerrados diciendo:

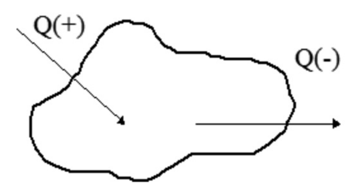


Figura 15: Convenio de signos para el calor

"Todo sistema cerrado tiene una variable termodinámica, a la que denominaremos energía interna, tal que para todo proceso entre dos estados dados, su variación es igual a la suma algebraica del calor y trabajo intercambiados".

La Ec. 19 pone de manifiesto que tanto el calor como el trabajo intercambiados por un sistema dependen del proceso particular considerado. Ahora bien, la suma de ambos corresponde a la variación de la energía del sistema, es decir, a la variación de una variable termodinámica y, por consiguiente, no depende de los detalles del proceso, sino del estado inicial y final. Así, especificando los estados 1 y 2 está definido ΔU y, sin embargo, para conocer Q_{12} y W_{12} es necesario, además, tener una información sobre las características del proceso, ya que son funciones de línea.

El calor y el trabajo son formas de intercambio de energía entre el sistema y el entorno, es decir, son energía en tránsito. El calor no se almacena, es la energía interna la que se almacena.

En el caso de un sistema en movimiento, si las variaciones de energía cinética y potencial no se pueden considerar despreciables, $\Delta E = \Delta U + \Delta E_{cin} + \Delta E_p$, y la Ec. 19 se convierte en:

$$\Delta E = Q_{12} - W_{12} \qquad \text{(Ec. 20)}$$

Puede ser, sin embargo, interesante reflejar el balance de energía por unidad de tiempo, de forma que si dividimos ambos miembros entre Δt y hallamos el límite cuando $\Delta t \rightarrow 0$, obtenemos la ecuación siguiente:

$$\dot{U} = \dot{Q} - \dot{W} \qquad \text{(Ec. 21)}$$

Es decir, la velocidad de variación de la energía del sistema es igual a la velocidad de intercambio de energía. Si conocemos esas velocidades en función del tiempo, para determinar la energía total intercambiada bastará integrar entre los instantes inicial y final t_i y t_f en los que se realiza el proceso, es decir:

$$\int_{t_i}^{t_f} \dot{U}(t)\,dt = \int_{t_i}^{t_f} \dot{Q}(t)\,dt - \int_{t_i}^{t_f} \dot{W}(t)\,dt \qquad \text{(Ec. 22)}$$

Como resumen final, podemos decir que la Ley General de Conservación de la Energía es una consecuencia del Primer Principio, pudiendo enunciarse diciendo que la energía no puede ser creada ni destruida.

7.1. Móvil Perpetuo de Primera Especie (MP1)

En un proceso cíclico, puesto que el sistema vuelve al estado inicial, $\Delta U = 0$, y, por consiguiente:

$$\sum (Q - W) = 0$$

donde Σ representa la suma algebraica, a lo largo del proceso cíclico, del calor cedido al sistema y del trabajo cedido por él. Si el proceso cíclico es cuasiestático, podemos escribir:

$$\int (\delta Q - \delta W) = 0$$

Es evidente que si en un proceso cíclico $\int \delta Q = 0$ se tiene que verificar que $\int \delta W = 0$.Un sistema que experimenta un proceso cíclico cuyo único efecto resultante sobre el medio exterior es la elevación de un peso, constituye el denominado Móvil Perpetuo de Primera Especie (MP1). La afirmación de que es imposible la existencia de un MP1 es un corolario del Primer Principio.

8. SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El calor y el trabajo son dos modos de intercambio de energía, aunque no son equivalentes desde el punto de vista cualitativo. Esa diferencia cualitativa estriba en que el trabajo puede convertirse íntegramente en calor y de hecho en cualquier otro tipo de energía, mientras que esto no es así con respecto al calor.

A modo de ejemplo, supongamos un gas ideal que se encuentra en el interior de un dispositivo cilindro-émbolo. Si el gas experimenta una expansión isoterma entre los estados 1 y 2, dado que $\Delta U=0$, resulta que $Q_{12} = W_{12}$, de forma que en este caso hay una conversión íntegra de calor en trabajo.

Esta conclusión parece contradecir lo dicho anteriormente, pero es necesario tener en cuenta lo siguiente:

- El proceso no puede realizarse de modo indefinido, ya que se alcanzaría una situación en la que la presión del sistema se iguala a la del exterior, de forma que ya no puede continuar el proceso de expansión.
- Ha variado el estado del sistema, es decir, no podemos volver a repetir el mismo experimento porque el sistema se encuentra en otro estado distinto del inicial.

Consideremos ahora la otra situación, en la que esa conversión se realiza según un proceso cíclico, es decir, el caso de las máquinas térmicas. En alguna de las etapas del ciclo el sistema recibe calor del exterior, en otras cede trabajo. Pues bien, para que vuelva nuevamente al estado inicial, es decir, para que describa un proceso cíclico, resulta absolutamente necesario que en alguna parte de ese ciclo ceda calor a un medio exterior, que se encuentra a una temperatura inferior a la del foco caliente de donde recibe el calor.

Por consiguiente, la conversión de calor en trabajo en un proceso no cíclico, no puede realizarse de modo indefinido y existe además una variación del estado del sistema, mientras que si el proceso es cíclico hay una cesión de calor a un foco térmico de temperatura inferior, con el consiguiente cambio de estado de éste.

Esa variación de estado, o ese calor cedido, podemos considerarlo como una compensación, habiéndose así llegado a la conclusión de que toda conversión de calor en trabajo requiere la existencia de compensación, mientras que la transformación inversa puede tener lugar sin ella. Ésta es en

esencia la idea del Segundo Principio que subyace en las formulaciones que, históricamente, primero se establecieron.

Así, el enunciado de Kelvin-Planck (Kelvin lo formuló en 1851 y posteriormente Planck lo mejoró en 1886) establece lo siguiente:

"No es posible un proceso cuyo único resultado sea la absorción de calor procedente de un foco y la conversión de este calor en trabajo".

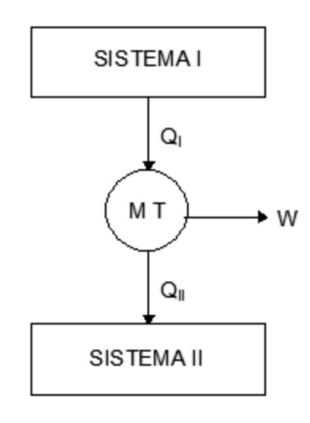


Figura 16: Máquina térmica

Podemos señalar que una máquina térmica en la que existe intercambio de calor con una fuente (sistema I) y un sumidero (sistema II), tal y como se muestra en la Fig. 16, no contraviene el Segundo Principio, dado que el efecto externo al sistema I es, no solamente la producción de trabajo, sino también un cambio de estado en el sistema II.

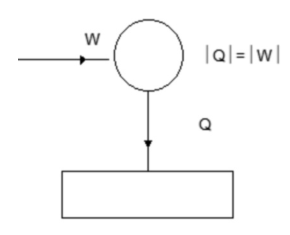


Figura 17: MP2

El Segundo Principio tampoco sería incumplido por un dispositivo en funcionamiento cíclico tal que el trabajo absorbido en un ciclo fuera igual al calor cedido (Fig. 17). Tal proceso cíclico podría ser realizado, por ejemplo, modificando el estado del fluido dentro de un depósito rígido, mediante el trabajo suministrado por una rueda de álabes, y recuperando el estado inicial mediante una cesión de calor al exterior igual al trabajo suministrado.

8.1. Móvil Perpetuo de Segunda Especie (MP2)

Supongamos una máquina térmica en la que el trabajo neto cedido durante el ciclo fuera igual al calor suministrado por un foco caliente, de forma que en ninguna parte del ciclo se cediera calor a otro foco. A tal tipo de máquina la denominaremos Móvil Perpetuo de Segunda Especie, MP2. Pues bien, según el enunciado de Kelvin-Planck, podemos formular el Segundo Principio de la manera siguiente:

"Es imposible construir un MP2".

Si el MP2 fuera posible, significaría que a partir del aire ambiental o el agua de los océanos podríamos obtener trabajo en una cantidad prácticamente ilimitada, dado el enorme depósito de energía que representan.

Por su parte, Clausius (1850) enunció así el Segundo Principio:

"No es posible un proceso cuyo único resultado sea la transferencia de calor de un cuerpo de menos temperatura a otro de más temperatura".

Es posible pasar el calor de un cuerpo frío a otro más caliente. Es precisamente lo que hace una máquina frigorífica. Pero lo que dice el enunciado de Clausius es que esa transferencia no puede realizarse espontáneamente, sin ninguna acción del medio exterior. Así, en una máquina frigorífica hay una aportación de energía, bien mecánica como en la máquina de compresión de vapor, o bien calorífica, como en los frigoríficos de absorción.

Hemos presentado la vía clásica de formulación del Segundo Principio basada en los procesos cíclicos. Existe otra vía, a través de los procesos adiabáticos (Carathéodory), además de otras formulaciones más recientes que aúnan ambas concepciones.

9. CICLO Y TEOREMAS DE CARNOT

9.1. Definición el ciclo ideal de Carnot

Denominamos máquina térmica a un dispositivo en el cual un sistema (un fluido en las máquinas a que nos referimos) pasa de un estado estable inicial al mismo estado a través de un proceso cíclico, en el transcurso del cual intercambia calor con otros sistemas y cede o absorbe trabajo.

Un depósito térmico es un sistema de ligaduras fijas, que únicamente puede intercambiar calor con otros sistemas, manteniendo constante su temperatura en todo momento y tal que solamente puede experimentar procesos (interiormente) reversibles.

El ciclo ideal de Carnot está constituido por dos isotermas de temperaturas θ_1 y θ_2, y dos procesos adiabáticos, todos ellos evidentemente reversibles (Fig. 18).

El rendimiento del ciclo ideal de Carnot es:

$$\eta_{ideal} = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1} \qquad \text{(Ec. 23)}$$

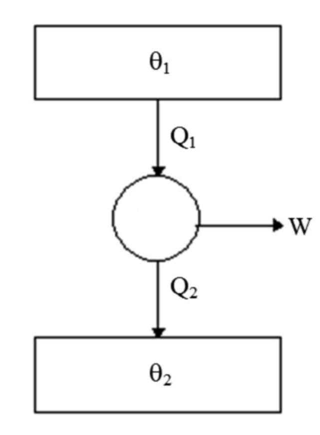


Figura 18: Ciclo ideal de Carnot

9.2. Primer Teorema de Carnot

Consideremos dos máquinas térmicas C_1 y C_2 cualesquiera, que funcionan según sendos ciclos de Carnot y sean Q_{i1}, Q_{j1}, W_1 y Q_{i2}, Q_{j2}, W_2 los calores y trabajos intercambiados con los focos de temperaturas θ_i y θ_j (Fig. 19).

Con el fin de facilitar la comparación, elegimos ambas máquinas de manera que los calores Q_{i1} y Q_{i2} sean iguales. Esta elección no supone ninguna limitación a nuestro razonamiento, ya que aunque ambas máquinas sean de distinto tamaño, de forma que $Q_{i1} \neq Q_{i2}$, siempre puede hallarse un par de números enteros de ciclos N_1 y N_2, tales que se cumpla que:

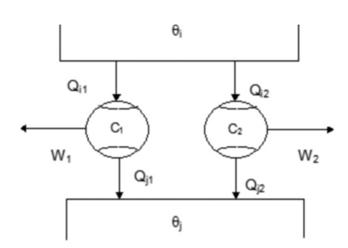


Figura 19: Primer Teorema de Carnot

$$N_{1i}\, Q_{i1} = N_2\, Q_{i2}$$

Supongamos que el rendimiento térmico de la máquina C_1 fuera mayor que el de la C_2. Puesto que,

$$\eta_1 = \frac{W_1}{Q_{i1}} = 1 - \frac{|Q_{j1}|}{Q_{i1}}$$

$$\eta_2 = \frac{W_2}{Q_{i1}} = 1 - \frac{|Q_{j2}|}{Q_{i1}}$$

ello implicaría que $W_1 > W_2$ y que $|Q_{j1}| < |Q_{j2}|$

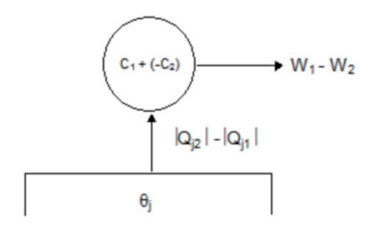


Figura 20: MP2

Si a la máquina C_2 la hacemos operar en sentido inverso, consumirá un trabajo $-W_2$, igual y de signo contrario al del sentido directo, e igualmente los calores intercambiados con los focos serán iguales que para la máquina funcionando en sentido directo, pero con los signos opuestos.

Pues bien, si consideramos el conjunto de las máquinas $C_1 + (-C_2)$, tendremos que el intercambio de calor neto con el foco θ_i es nulo y que, en definitiva, se transforma íntegramente el calor $|Q_{j2}| - |Q_{j1}|$ en el trabajo $W_1 - W_2$, es decir, el resultado final es el MP2 (Fig. 20).

Esta situación es imposible, ya que efectivamente lo prohíbe el Segundo Principio. Sin embargo, a esta conclusión hemos llegado como consecuencia de admitir que el rendimiento térmico de C_1 es mayor que el de C_2.

El mismo razonamiento podemos realizar suponiendo que el rendimiento térmico de C_1 es menor que el de C_2. Se trata, en definitiva, de intercambiar los subíndices. Por lo tanto, la conclusión es igualmente que el rendimiento de C_1 no puede ser menor que el de C_2.

En definitiva, por aplicación del Segundo Principio llegamos a la conclusión de que los rendimientos térmicos de C_1 y C_2 son iguales. Pero C_1 y C_2 son dos máquinas de Carnot cualesquiera, por lo que podemos enunciar el siguiente resultado conocido como el Primer Teorema de Carnot:

"Todas las máquinas térmicas reversibles funcionando entre los mismos dos depósitos térmicos tienen el mismo rendimiento térmico".

En lugar de máquinas térmicas motoras, este Teorema puede igualmente referir a bombas de calor y el enunciado en ese caso sería:

"Todas las máquinas frigoríficas reversibles (o bombas de calor) funcionando entre los mismos dos depósitos térmicos tienen el mismo coeficiente de eficiencia".

En definitiva, la relación de calor en cada máquina térmica que realiza un ciclo reversible es independiente de sus características propias, dependiendo solamente de lo que tienen en común, que son las temperaturas de

los depósitos térmicos, de forma que siendo T una función universal, podemos escribir:

$$\frac{|Q_i|}{Q_j} = T(\theta_i, \theta_j) \qquad \text{(Ec. 24)}$$

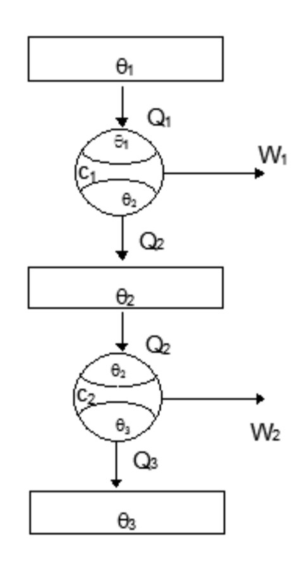


Figura 21: Temperatura termodinámica (I)

9.3. Temperatura termodinámica

Existen una infinidad de funciones que pueden satisfacer la Ec. 24. Sin embargo, la función que se elija ha de ser tal que sea válida, en cada situación representada en las Fig. 21 y Fig. 22.

En la Fig. 21 se representan dos máquinas térmicas reversibles. La máquina C_1 funciona entre los depósitos térmicos θ_1 y θ_2, tomando el calor Q_1 de θ_1 y cediendo el trabajo W_1 y el calor Q_2 a θ_2. La máquina C_2 es tal que el calor que toma del depósito térmico θ_2 (su foco caliente) es precisamente Q_2, produciendo el trabajo W_2 y cediendo el calor Q_3 al depósito θ_3. En la Fig. 22 se representa la máquina reversible C_3, que toma el mismo calor Q_1 del foco caliente θ_1 y cede Q_4 al depósito térmico θ_3, produciendo el trabajo W_3.

El conjunto (C_1+C_2+foco θ_2) puede considerarse una máquina de Carnot operando entre los focos θ_1 y θ_3, al igual que C_3, de modo que teniendo en cuenta el Teorema de Carnot ya estudiado, se tiene que:

$$W_3 = W_1 + W_2$$

$$Q_4 = Q_3 \qquad \text{(Ec. 25)}$$

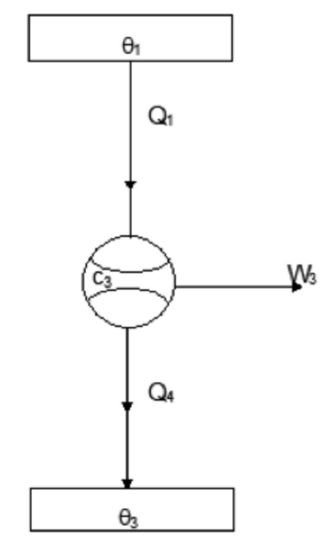


Figura 22: Temperatura termodinámica (II)

Aplicando la Ec. 24 a la máquina C_1, se tiene:

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = T(\theta_1, \theta_2)$$

Y, análogamente, para la máquina C_2:

$$\frac{|Q_3|}{Q_2} = T(\theta_2, \theta_3)$$

Respecto a la máquina C_3, teniendo en cuenta las igualdades de la Ec. 25 se tiene:

$$\frac{|Q_3|}{Q_1} = T(\theta_1, \theta_3)$$

Del conjunto de estas tres igualdades, podemos escribir que:

$$T(\theta_1, \theta_2)\, T(\theta_2, \theta_3) = T(\theta_1, \theta_3)$$

Es decir, la función T ha de ser tal que satisfaga una relación como la anterior. Siendo T(θ) una función cualquiera, la forma más general de la función T que cumple con esa condición es:

$$T(\theta_1, \theta_2) = \frac{T(\theta_1)}{T(\theta_2)} \qquad \text{(Ec. 27)}$$

Una vez satisfecha esta condición, por acuerdo internacional se ha elegido la forma de la función más sencilla, definiéndose así la temperatura termodinámica, T = T(θ), siendo por tanto:

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \qquad \text{(Ec. 28)}$$

Así, pues, la forma de la función T(θ) no queda determinada, pero su razón T_2/T_1 es igual a la de los calores intercambiados en una máquina de Carnot cualquiera.

Es, por tanto, independiente de las propiedades del sistema que describe el ciclo.

9.4. La unidad de temperatura termodinámica

Una vez elegida como función de temperatura termodinámica la Ec. 28 y habiendo establecido la existencia de un cero absoluto, hay que ele-

gir un sistema de referencia y asignarle un número arbitrario de unidades a su particular nivel de temperatura.

Como depósito de referencia debemos elegir un sistema cuyo nivel de temperatura se puede determinar con exactitud y sea fácilmente reproducible. Con esta finalidad se elige el punto triple del agua (273,16 K y 611,73 Pa).

Eligiendo el valor $T_{PT} - T_o = 273{,}16$ K, siendo $T_o = 0$ K, queda definida la escala termodinámica. De esta forma, hemos definido la unidad de temperatura termodinámica, a la que se le asigna el nombre kelvin, utilizándose el símbolo K. Así, pues, el kelvin es la fracción 1/273,16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.

El termómetro patrón elegido para calibrar todos los demás es el termómetro de gas. Sus temperaturas coinciden con las del termómetro que mide la temperatura termodinámica, que ahora podemos ya decir que es la máquina de Carnot. En efecto, si comparamos la expresión del rendimiento del ciclo ideal de Carnot de la Ec. 23 con la Ec. 28, podemos concluir que:

$$T \equiv \theta \qquad \text{(Ec. 29)}$$

En consecuencia, la temperatura Kelvin es numéricamente igual a la temperatura de la escala de los gases perfectos y puede medirse en el intervalo adecuado con un termómetro de gas. Así, pues, deberíamos sustituir el símbolo θ por T y a partir de ahora el símbolo utilizado para la temperatura será T, que corresponde a la temperatura termodinámica.

9.5. Procesos reversibles e irreversibles

Definimos la reversibilidad de la manera siguiente:

"Un sistema experimenta un proceso reversible si, en cualquier instante durante el proceso, podemos volver el sistema y el medio exterior a las condiciones iniciales".

Para que un proceso sea reversible ha de ser posible restaurar las condiciones iniciales; pero esta exigencia es desorbitada, ya que se requiere que tanto el sistema como el medio exterior puedan volver al estado inicial, de manera que no quede ninguna huella, ninguna historia de que ese proceso había sido realizado. En definitiva, el proceso inverso considerado ha de ser, por así decirlo, su imagen especular.

Un sistema experimenta un proceso irreversible si no pueden ser eliminados todos los efectos que el proceso ha producido, tanto en el sistema como en el medio exterior.

Para saber la naturaleza de un proceso deben seguirse estos pasos:

1. Describir el proceso en sus detalles físicos esenciales.
2. Describir el proceso hipotético que sería necesario para borrar todos los efectos del proceso original, tanto en el sistema como en el medio exterior. Nótese que éste no es precisamente el proceso inverso, que de hecho no sería realizable si el proceso original fuera irreversible.
3. Estudiar si este proceso hipotético satisface o no el Segundo Principio, es decir, si es o no un MP2.
4. Por último, si el proceso hipotético no incumple el Segundo Principio, es necesario examinar si mediante él y en combinación con otros procesos físicos conocidos es posible construir un MP2. Si es posible, ello significaría que el proceso hipotético no puede existir y, en consecuencia, el proceso original será irreversible.

9.6. El cero absoluto

A partir de la Ec. 28 y eligiendo un cierto depósito a cuya temperatura termodinámica se le asigna un valor arbitrario, podemos, en teoría, determinar el valor de la temperatura termodinámica de cualquier otro depósito térmico. Para ello, haríamos funcionar una máquina reversible (de Carnot) entre dichos depósitos y mediríamos los calores intercam-

biados en el ciclo. De esta forma, el problema de la Termometría se transforma en uno de Calorimetría, ya que al utilizar la máquina de Carnot como termómetro, las magnitudes que se miden experimentalmente son cantidades de calor.

Consideremos un sistema de ligaduras fijas, cuya temperatura va disminuyendo progresivamente debido al calor que se va extrayendo con una máquina frigorífica reversible, cuyo foco caliente suponemos se encuentra a la temperatura ambiental T_a.

Esta máquina funcionará según sucesivos ciclos de Carnot infinitesimales, ya que la temperatura del foco frío va disminuyendo y, por tanto, también deberá hacerlo la del agente de transformación mientras intercambia calor con él. Considerando un ciclo infinitesimal, en el que δQ_a y δQ son los calores intercambiados con el foco caliente T_a y el frío de temperatura T, se tiene:

$$|\delta W| = |\delta Q_a| - \delta Q$$

Puesto que según la Ec. 28 se cumple que:

$$\frac{\delta Q}{|\delta Q_a|} = \frac{T}{T_a}$$

resulta finalmente:

$$|\delta W| = |\delta Q|\left(\frac{T_a}{T} - 1\right)$$

De acuerdo con esta expresión, conforme T tiende a cero, el trabajo requerido por unidad de calor extraído del foco frío tiende hacia infinito, incluso en esta máquina reversible.

Se puede, pues, concluir que aunque es posible llegar a valores próximos al cero absoluto (de hecho se ha llegado a alcanzar 0,5 nK), representa un límite inalcanzable.

Aunque los argumentos anteriormente expuestos están basados en el Segundo Principio, la idea de la inaccesibilidad del cero absoluto está ligada a lo que se denomina el Tercer Principio de la Termodinámica.

9.7. El Segundo Teorema de Carnot

La comparación se va a efectuar entre una máquina reversible y otra irreversible. Consideremos dos máquinas funcionando entre los focos de temperaturas T_1 y T_2. Una de ellas, máquina C, es reversible siendo Q_1, Q_2 y W los calores y trabajo intercambiados. La otra, máquina M, es irreversible y llamemos Q'_1, Q'_2 y W' a los calores y trabajo intercambiados (Fig. 23). Para comparar directamente ambas máquinas las elegimos de modo que $Q_1=Q'_1$. Esta elección no supone ninguna limitación a nuestros razonamientos.

Supongamos que el rendimiento térmico η' de M sea superior al rendimiento η de C. Ello implicaría que W'>W y $|Q'_2|<|Q_2|$.

Si invertimos el funcionamiento de la máquina C, los flujos de calor y trabajo serán iguales y de signos cambiados. Pues bien, refiriéndonos al conjunto de M + (–C) vemos que el resultado es un MP2, ya que transforma íntegramente el calor $|Q_2| - |Q'_2|$ en el trabajo W' – W (Fig. 24).

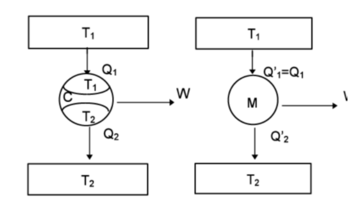


Figura 23: Segundo Teorema de Carnot

Puesto que esta situación es imposible, resulta que la hipótesis de partida es falsa y, por lo tanto, es imposible que $\eta' > \eta$.

Ahora bien, tampoco puede ocurrir que $\eta'=\eta$. En efecto, si así fuera, al invertir el funcionamiento de la máquina C y considerar el conjunto M + (–C), tendríamos un proceso en el que todo (depósitos térmicos, agentes de transformación de ambas máquinas) vuelve a las condiciones iniciales, lo que sólo es posible si el proceso es reversible y hemos dicho que la máquina M es irreversible.

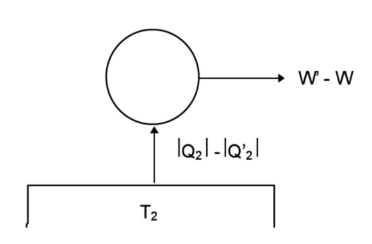


Figura 24: MP2

Teniendo en cuenta todo lo anterior, resulta obviamente que,

$$\eta' < \eta \qquad \text{(Ec. 30)}$$

Esta importante conclusión se suele conocer en Termodinámica como el Segundo Teorema de Carnot, enunciándose de la manera siguiente:

“Toda máquina térmica irreversible funcionando entre dos depósitos térmicos tiene un rendimiento menor que el de la máquina reversible funcionando entre esos mismos dos depósitos”.

Así, para una misma cantidad de calor extraído del foco caliente, la máquina reversible producirá más trabajo y, por consiguiente, cederá menos calor al foco frío. Igualmente, para una misma cantidad de trabajo producido, la máquina irreversible tomará más calor del foco caliente que la reversible y, por tanto, cederá más calor al foco frío.

En definitiva, el rendimiento de Carnot es el valor límite que teóricamente se alcanzaría con la máquina reversible, de forma que el rendimiento térmico de una máquina real es inferior a ese valor límite.

Estas mismas consideraciones son aplicables, si en lugar de referirnos a máquinas funcionando en sentido directo, se tratase de máquinas frigoríficas o bombas de calor. En ese caso, para un mismo trabajo consumido, la máquina reversible extrae más calor del foco frío y cede, por tanto, más calor al caliente. Asimismo, para una misma cantidad de calor extraída del foco frío, el trabajo consumido es mayor en la máquina irreversible que en la reversible y mayor será, por consiguiente, el calor cedido al foco caliente. Si el calor cedido por la máquina irreversible fuera el mismo que el que absorbe cuando funciona en sentido directo, requeriría, sin embargo más trabajo que el que produce cuando funciona como motor.

9.8. El máximo rendimiento de las máquinas térmicas

En la transformación de calor en trabajo, el máximo rendimiento que se puede lograr viene impuesto por las temperaturas de los focos caliente y frío. Ese rendimiento, que sólo se puede alcanzar en la máquina reversible, es el rendimiento de Carnot:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

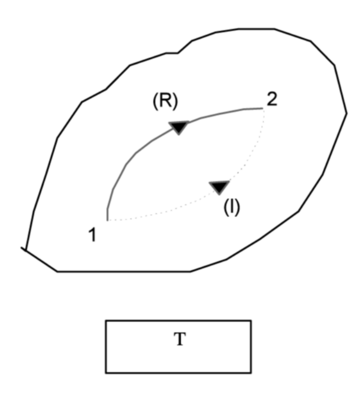


Figura 25: Procesos no cíclicos

9.9. Procesos no cíclicos

Considerando sistemas cerrados que sólo pueden intercambiar calor con un depósito térmico, vamos a demostrar a continuación lo siguiente:

> *"Dados dos estados de un sistema (cerrado) que solamente puede intercambiar calor con un depósito térmico, el trabajo que se obtiene para cualquier proceso reversible entre dichos estados es siempre el mismo. Por otra parte, para un proceso irreversible cualquiera entre esos mismos dos estados, el trabajo que se obtiene es siempre menor".*

Para demostrar esta proposición vamos a comprobar que si no fuera válida, entonces sería posible construir un MP2, incumpliendo así el Segundo Principio. En efecto, consideremos un sistema cerrado y dos estados de equilibrio 1 y 2. Sea un depósito térmico de temperatura T tal que, si el sistema intercambia calor, sólo pude hacerlo con él (Fig. 25).

Llamamos R a un proceso reversible cualquiera entre dichos estados e I a un proceso irreversible, también entre dichos estados 1 y 2. Sea W_{12} el trabajo total cedido por el sistema en el transcurso del proceso R y W'_{12} el cedido en el proceso I, siendo Q_{12} el calor cedido al sistema por el depósito térmico en R y, análogamente, Q'_{12} en el transcurso de I.

Siendo $\Delta E = E_2 - E_1$ la variación de energía experimentada por el sistema, haciendo un balance de energía en ambos procesos, se tiene:

$$\text{Para R: } \Delta E = Q_{12} - W_{12} \qquad \text{(Ec. 31)}$$

$$\text{Para I: } \Delta E = Q'_{12} - W'_{12} \qquad \text{(Ec. 32)}$$

Dado que R es reversible, ello significa que podemos encontrar un proceso, al que llamaremos (–R), que puede borrar todos los efectos producidos por R tanto en el sistema como en el medio exterior, incluido naturalmente el depósito térmico. En este proceso (–R), el sistema tomará del exterior un trabajo de magnitud igual a W_{12} y cederá al depósito térmico una cantidad de calor de magnitud Q_{12}.

El proceso (–R), juntamente con el I, hacen que el sistema experimente un proceso cíclico. Refiriéndonos a este proceso cíclico $1 \xrightarrow{(I)} 2 \xrightarrow{(-R)} 1$, se tiene:

$$Q'_{12} - Q_{12} = W'_{12} - W_{12} \qquad \text{(Ec. 33)}$$

Esta igualdad, que nace de la aplicación del Primer Principio al proceso cíclico considerado, puede satisfacerse siendo los dos miembros de la igualdad positivos, iguales a cero o negativos. Si ambos miembros fueran positivos, ello querría decir que en ese proceso cíclico el sistema recibe calor del depósito térmico, transformándolo íntegramente en trabajo.

Ello implicaría que nos encontramos con un MP2, lo cual va en contra del Segundo Principio. Por consiguiente,

$$W'_{12} \leq W_{12} \ ; \ Q'_{12} \leq Q_{12} \qquad \text{(Ec. 34)}$$

Si ambos términos de la igualdad fueran nulos, se habría descrito un proceso cíclico en el que el calor total y el trabajo total intercambiados son nulos. Ello equivaldría a que, tanto el sistema como el medio exterior, vuelven a las condiciones iniciales. Pero esto no puede ocurrir, ya que esa es precisamente la característica de un proceso reversible, siendo así que el proceso cíclico que consideramos es irreversible, por serlo una parte de él.

Como consecuencia de todo esto se concluye que los dos términos de la igualdad son negativos y, por consiguiente:

$$W'_{12} < W_{12} \ ; \ Q'_{12} < Q_{12} \qquad \text{(Ec. 35)}$$

Si en lugar de considerar los procesos I y R, los intercambiamos por dos procesos reversibles R_1 y R_2 entre dichos estados, las desigualdades de la Ec. 34 serían ahora:

$$(W_{12})_{R_1} \leq (W_{12})_{R_2} \ ; \ (Q_{12})_{R_1} \leq (Q_{12})_{R_2}$$

mientras que si fueran reemplazados por R_2 y R_1, respectivamente, se tendría igualmente:

$$(W_{12})_{R_2} \leq (W_{12})_{R_1} \quad ; \quad (Q_{12})_{R_2} \leq (Q_{12})_{R_1}$$

Dado que R_1 y R_2 son dos procesos reversibles cualesquiera entre los estados 1 y 2, podemos escribir:

$$(W_{12})_{R_1} = (W_{12})_{R_2} = \text{-------} = W_{12} \qquad \text{(Ec. 36)}$$

e igualmente:

$$(Q_{12})_{R_1} = (Q_{12})_{R_2} = \text{-------} = Q_{12}$$

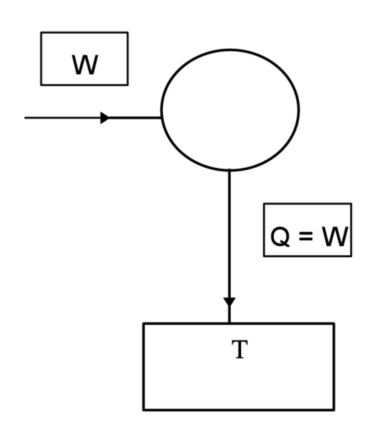


Figura 26: Termoutopía

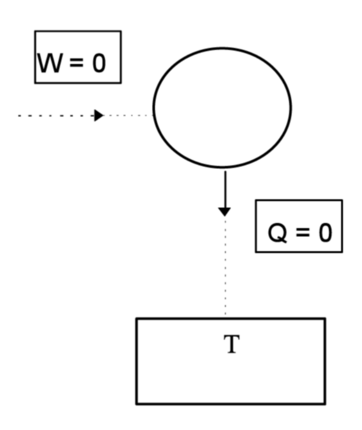


Figura 27: Ciclo reversible

Las Ec. 35 y Ec. 36 son la prueba de la validez de la proposición realizada. El valor del trabajo W_{12} es claramente función de las propiedades del sistema en los estados 1 y 2, así como de la temperatura T del depósito térmico.

De acuerdo con la Ec. 35, el trabajo que se obtiene en un proceso irreversible es siempre menor que el que se obtendría en uno reversible y, asimismo, el trabajo que se obtiene en todos los procesos reversibles es el mismo, para las condiciones descritas. Análogamente, esa desigualdad se puede interpretar diciendo que el trabajo que hay que suministrar para pasar al sistema del estado 1 al 2 es mayor (en valor absoluto) en un proceso irreversible que el que se requeriría para un proceso reversible y, para todos estos, ese trabajo es el mismo.

Para finalizar y según lo anteriormente expuesto, podemos decir que un sistema que efectúa un proceso cíclico intercambiando calor con un solo depósito térmico, funcionará siempre de la forma que se muestra en la Fig. 26, es decir, habrá un consumo de trabajo que será transformado en calor y cedido al depósito térmico. En el límite ideal, cuando el proceso es reversible y nos encontramos en el mundo de la Termoutopía, el calor y el trabajo intercambiados son nulos, de forma que la Fig. 27

representa ese modo de operación. Por último, el modo de operación representado en la Fig. 28 es imposible, ya que se trata del MP2 y, según el Segundo Principio, sabemos que es un dispositivo de construcción imposible.

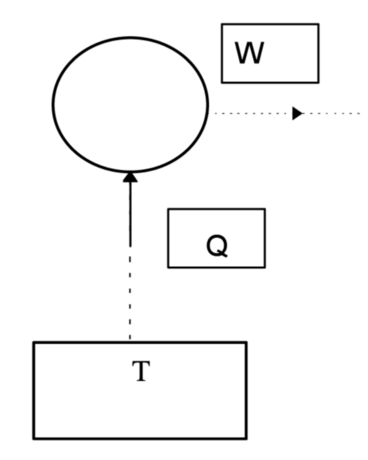


Figura 28: MP2

10. LA ENTROPÍA

10.1. Definición de la entropía

La entropía se presenta como una variable termodinámica a la que no es fácil asignarle una clara interpretación física, si bien, en todo momento, queda patente el enorme interés de su utilización.

Consideremos el sistema cerrado X de la Fig. 29. Supongamos que este sistema experimenta un proceso interiormente reversible (dentro del sistema no se producen irreversibilidades) entre el estado inicial 1 y el final 2, de forma que en el transcurso del mismo sólo intercambia calor con un cierto depósito térmico de temperatura T_o.

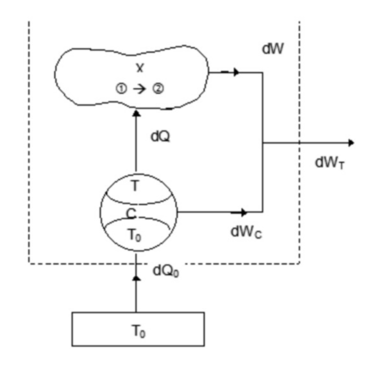


Figura 29: Máquina de Carnot

Si sólo están presentes el sistema y el depósito térmico T_o, para que el proceso sea exteriormente reversible, deberá estar constituido por una adiabática reversible hasta la temperatura T_o, seguida de un proceso isotermo a esa temperatura T_o y, finalmente, otro proceso adiabático reversible hasta alcanzar el estado final 2. En este caso, sólo es posible este proceso, ya que en cualquier otro que consideremos estarán presentes irreversibilidades.

No obstante, para que el proceso sea totalmente reversible, es decir, para que no se produzcan irreversibilidades en la transmisión de calor, siendo diferentes las temperaturas del sistema y del depósito térmico, podemos también considerar que ese intercambio de calor se efectúa por intermedio de una máquina de Carnot, tal como nos muestra la Fig. 29. Conforme la temperatura T del sistema X va variando, asimismo irá variando la del agente de transformación de la máquina mientras intercambia calor con él, de forma que irá describiendo una serie de ciclos infinitesimales de Carnot. Según sea la temperatura del sistema respecto a la del depósito, puede funcionar como máquina térmica o bomba de calor. De

cualquier forma, este hecho no influye para nada en las conclusiones que vamos a obtener a continuación.

Considerando uno de esos ciclos infinitesimales que experimenta la máquina, cuando la temperatura del sistema es T, se tiene:

$$1+\frac{\delta Q}{\delta Q_o}=1-\frac{T}{T_o}$$

es decir:

$$\frac{\delta Q}{T}+\frac{\delta Q_o}{T_o}=0$$

Integrando para todo el proceso, resulta:

$$\int_1^2\frac{\delta Q}{T}=-\int_1^2\frac{\delta Q_o}{T_o}=-\frac{\left.Q_o\right]_1^2}{T_o} \qquad \text{(Ec. 37)}$$

Para un sistema tal como el X, que pasa de un estado inicial a un cierto estado final intercambiando calor con un sólo depósito térmico, el calor intercambiado es el mismo para todos los procesos reversibles que podamos considerar entre dichos estados.

Por consiguiente, la cantidad

$$\int_1^2\frac{\delta Q}{T}$$

solamente depende del estado inicial y final, pero no del proceso reversible particular que se considere. Sabemos que a cada estado de equilibrio de un sistema le corresponde unos ciertos valores de las variables termodinámicas, de forma que cuando el sistema evoluciona de un estado a otro, la variación de las variables termodinámicas depende solamente de dichos estados, pero no de la sucesión de estados intermedios.

Por lo tanto, cualquier cantidad cuyo valor está fijado por los estados inicial y final y no depende de las peculiaridades del proceso, debe medir el cambio de valor de alguna variable termodinámica. Esto es precisamente lo que ocurre con la integral anterior, por lo que define la variación de alguna variable. A esta variable le denominamos entropía y la representamos por la letra S, de modo que:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(Ec. 38)}$$

Esta igualdad establece que la variación de entropía de un sistema entre dos estados de equilibrio, se obtiene llevando al sistema a lo largo de un camino reversible cualquiera entre dichos estados e integrando a lo largo del camino el calor intercambiado dividido por la temperatura termodinámica del sistema en cada momento.

En definitiva, esta nueva variable termodinámica la podemos definir de la forma siguiente:

"Un sistema, que evoluciona según un proceso internamente reversible, intercambiando el calor Q, siendo su temperatura termodinámica T, experimenta una variación dS en su entropía tal que:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{''} \qquad \text{(Ec. 39)}$$

10.2. Flujo de entropía

Supongamos que el sistema cerrado X experimenta un proceso infinitesimal, interiormente reversible, en el transcurso del cual intercambia el calor δQ, siendo T su temperatura. De acuerdo con su definición, la variación de entropía del sistema es:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Esta variación de entropía es indudablemente debida al flujo calorífico que intercambia el sistema a través de su superficie límite, que se encuentra a la temperatura T. Se puede interpretar que la entropía del sistema varía en dS como consecuencia del flujo de entropía térmica δQ/T. Dependiendo del signo δQ, la entropía aumentará o disminuirá, según el sentido del flujo de calor.

La expresión anterior es válida únicamente cuando el proceso es internamente reversible. Para que el concepto de flujo de entropía sea aplicable en procesos internamente irreversibles, generalizamos su definición de la manera siguiente:

"Cuando un sistema intercambia el calor δQ a través de su superficie límite que se encuentra a la temperatura T, hay un flujo de entropía de valor δQ/T"

Este concepto puede incluso aplicarse a aquellos sistemas que intercambian calor por distintas regiones de su superficie límite, encontrándose cada una de estas regiones a una diferente temperatura. Efectivamente, siempre que podamos identificar la temperatura de cada zona, podremos asociar a cada flujo calorífico su correspondiente flujo de entropía. Esto requeriría que en cada zona, la parte (macroscópica) del sistema correspondiente se encontrase en un estado estable durante la transferencia del calor, ya que la temperatura es una propiedad aplicable solamente en equilibrio. En definitiva, la variación de entropía debida a esos diferentes intercambios de calor se obtendría de la forma siguiente:

$$\phi_S = \sum_i \int_1^2 \frac{\delta Q_i}{T_i} \qquad \text{(Ec. 40)}$$

donde el sumatorio se refiere a cada una de las zonas de la superficie donde hay intercambio de calor. Si la temperatura de esas zonas se mantuviera constante durante los intercambios, en ese caso:

$$\phi_S = \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \qquad \text{(Ec. 41)}$$

10.3. Creación de entropía

Hemos visto que cuando un proceso es interiormente reversible, la variación de entropía del sistema es igual al flujo de entropía térmica intercambiada. Podemos decir que en estas circunstancias hay conservación de entropía en el sistema.

Cuando un proceso es interiormente irreversible, el aumento de entropía es siempre mayor que el flujo de entropía cedido al sistema, es decir, la irreversibilidad origina siempre creación de entropía. Por consiguiente, podremos escribir la desigualdad siguiente:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

En efecto, consideremos nuevamente el sistema cerrado X de la Fig. 29 y supongamos un proceso interiormente irreversible entre los estados 1 y 2. En el transcurso de ese proceso, el sistema sólo intercambia calor con el depósito T_o y además, vamos a suponer que la transmisión de calor se realiza reversiblemente. El proceso considerado es irreversible, pero esas irreversibilidades son internas al sistema.

Suponemos, en primer lugar, que no existe ningún dispositivo adicional, de modo que el intercambio de calor se realiza directamente entre el sistema y el depósito térmico. Como hemos dicho que ese intercambio ha de ser reversible, ello significa que la temperatura del sistema, mientras intercambia calor con el depósito, ha de ser también T_o.

Si comparamos un proceso irreversible con otro reversible entre los mismos estados, se verifica la desigualdad siguiente:

$$Q'_{12} < Q_{12} \qquad \text{(Ec. 42)}$$

de manera que el calor cedido al sistema por el depósito térmico es menor en el proceso irreversible que en el reversible. Análogamente, si esos calores fueran negativos, la desigualdad anterior se interpretaría diciendo que el calor suministrado por el sistema al depósito térmico es mayor (en valor absoluto) en el proceso irreversible que en el reversible.

Si dividimos los dos miembros de la desigualdad por T_o, se tiene:

$$\frac{Q'_{12}}{T_o} < \frac{Q_{12}}{T_o}$$

Ahora bien, Q_{12}/T_o es precisamente la variación de entropía del sistema, S_2-S_1. En efecto, puesto que Q_{12} es el calor intercambiado en el proceso reversible y T_o es la temperatura de la superficie del sistema a través de la cual se intercambia ese calor, Q_{12}/T_o es el flujo de entropía intercambiado. Por consiguiente, podemos escribir la desigualdad siguiente:

$$S_2 - S_1 > \frac{Q'_{12}}{T_o} \qquad \text{(Ec. 43)}$$

Podríamos considerar otro proceso interiormente irreversible, en el que el intercambio reversible de calor se realizase por intermedio de una máquina de Carnot. En ese caso, la temperatura del sistema mientras intercambia calor con el depósito T_o ya no es necesariamente T_o, pero sí ha de ser coincidente con la del agente de la máquina. A partir de la desigualdad Ec. 42, escribiríamos igualmente:

$$\int_1^2 \frac{\delta Q'}{T} < \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \qquad \text{(Ec. 44)}$$

La segunda integral representa precisamente la variación de entropía del sistema, ya que es el flujo de entropía intercambiado en el proceso reversible entre 1 y 2. En definitiva, llegamos a la desigualdad siguiente:

$$S_2 - S_1 > \int_1^2 \frac{\delta Q'}{T} \qquad \text{(Ec. 45)}$$

Tanto la desigualdad Ec. 43 como la Ec. 45 nos indican que, en un proceso internamente irreversible, la variación de entropía del sistema es mayor que el flujo de entropía intercambiado.

Podemos transformar ambas desigualdades en igualdades incluyendo un término al que llamaremos creación de entropía, S_C, y que es intrínsecamente positivo. Así, la Ec. 45 se convierte en la igualdad siguiente:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q'}{T} + S_c \qquad \text{(Ec. 46)}$$

En definitiva, llegamos a la conclusión de que las irreversibilidades internas de un sistema originan una producción positiva de entropía. Esta variación de entropía es debida a los efectos disipativos, como viscosidad, rozamientos, etc., a los intercambios de calor internos en el sistema, a la difusión, etc., es decir, a todo lo que contribuye a las irreversibilidades mecánicas, térmicas y químicas.

De una manera general, definimos el término de creación de entropía de la forma siguiente:

"La creación de entropía, debida a las irreversibilidades dentro de un sistema, es aquella fracción de la variación de entropía que no puede ser asignada a los flujos de entropía, asociados a los intercambios de calor que tienen lugar a través de los límites del sistema".

Así, en un proceso internamente irreversible, la variación de entropía del sistema es la suma de dos términos: El flujo de entropía y la creación. Considerando el caso general en que el intercambio de calor se produzca a través de distintas zonas de la superficie límite con temperatura distintas, se tiene:

$$\Delta S = \sum_i \int \frac{\delta Q_i}{T_i} + S_c = \phi_s + S_c \qquad \text{(Ec. 47)}$$

Si esta igualdad la aplicásemos a un sistema que experimenta un proceso cíclico, puesto que $\Delta S = 0$, se tendrá:

$$\sum_i \int \frac{\delta Q_i}{T_i} - S_c = 0$$

donde S_C representa la entropía producida en el sistema a lo largo del ciclo. Puesto que $S_C > 0$, resulta evidentemente que:

$$\sum_i \int \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0$$

Esta desigualdad conocida con el nombre de desigualdad de Clausius, se transforma en una igualdad en el límite en el que el proceso cíclico es reversible. Recuérdese que todas estas desigualdades han sido escritas en el supuesto de que se pueda definir la temperatura en las zonas del límite del sistema a través de las cuales se intercambia calor.

10.4. Aumento de entropía del universo

En el caso de un sistema térmicamente aislado, no existe intercambio de calor a través de sus límites, de forma que el flujo de entropía es también nulo. Un sistema aislado es desde luego adiabático, por lo que según la Ec. 47 se tiene:

$$S_2 - S_1 = S_c > 0 \qquad \text{(Ec. 48)}$$

Podemos afirmar que cuando un sistema aislado experimenta un proceso irreversible entre un estado estable inicial y otro final, su entropía aumenta. Este es el caso que se presenta cuando se elimina alguna ligadura del estado inicial del sistema aislado y éste experimenta un proceso de relajación. En el límite, cuando el proceso fuera reversible, la producción de entropía sería nula y, por consiguiente, la entropía del sistema se mantendría constante.

En todos los procesos reales que se realicen adiabáticamente, la entropía del sistema debe aumentar y nunca disminuir. Si el proceso no es adia-

bático, la entropía del sistema puede disminuir, por muy irreversible que sea el proceso, ya que el término debido al flujo de entropía puede ser negativo y de un valor absoluto mayor que el de creación.

Al conjunto que forman el sistema y el medio exterior le llamaremos universo, entendido naturalmente en un sentido restringido. Admitiendo que el universo es un sistema aislado, podemos escribir:

$$\Delta S_{un} = \Delta S + \Delta S_{m \cdot e} \geq 0 \qquad \text{(Ec. 49)}$$

Es decir, en todo proceso irreversible la entropía del universo aumenta, manteniéndose constante en el límite del proceso reversible. Evidentemente, la entropía del sistema puede aumentar o disminuir, siempre que esa disminución sea compensada sobremanera con el aumento de entropía del medio exterior, de forma que se satisfaga la desigualdad anterior. En el caso particular de que el sistema fuera aislado, entonces $\Delta S_{un} = \Delta S$.

Si un sistema evoluciona de un estado inicial 1 a otro final 2 por dos caminos distintos, uno reversible y el otro irreversible, la variación de entropía en ambos casos será la misma, ya que se trata de una variable termodinámica. Lo que es distinto para ambos procesos es la variación de entropía del medio exterior, ya que en el caso del proceso reversible se ha de cumplir $\Delta S + \Delta S_{m.e} = 0$, mientras que en el proceso irreversible $\Delta S + \Delta S_{m.e} > 0$.

La entropía es una medida de la irreversibilidad, o si se quiere, de la espontaneidad de un proceso. Puede ser utilizada como un indicador que señale cual es el sentido permitido y cual el prohibido en la realización de un proceso. Efectivamente, el sentido permitido es aquél para el que $\Delta S_{un} > 0$, verificándose para el proceso reversible que $\Delta S_{un} = 0$. Un proceso cuya realización supondría que $\Delta S_{un} < 0$ es, pues, un proceso imposible.

10.5. Las diferentes formulaciones del Segundo Principio

Consideremos una máquina que no satisface el Segundo Principio según el enunciado de Carnot-Kelvin y veamos qué consecuencias se de-

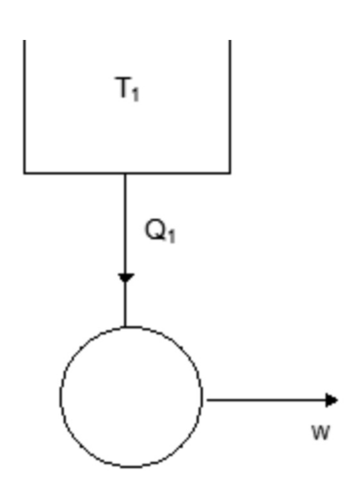


Figura 30: Incumpliendo Carnot-Kelvin

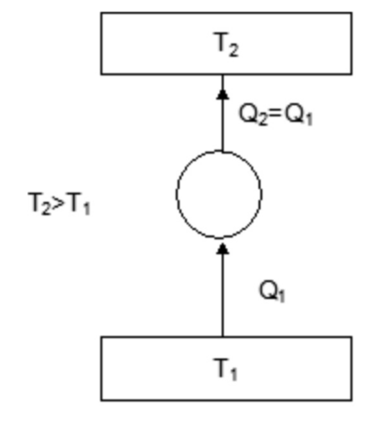


Figura 31: Incumpliendo Clausius

rivan de ello. Tal máquina sería un MP2, tal como el que se muestra en la Fig. 30. El conjunto formado por el depósito térmico, el agente de transformación y el sistema que recibe el trabajo constituyen un sistema aislado.

Por definición, un depósito de trabajo tiene una entropía constante, ya que tanto el flujo de entropía como la creación son nulos necesariamente. En el estudio de las máquinas térmicas y con el fin de no trasladar la cuestión de las irreversibilidades a sistemas que son ajenos a la propia máquina, suponemos que tanto el sistema que recibe el trabajo en el caso de una máquina directa, como el que lo suministra en una máquina frigorífica, son depósitos de trabajo. Resulta entonces que para la máquina de la Fig. 30 se verifica que:

$$\Delta S_{un} = \frac{|Q_1|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} = |Q_1| \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

Es decir, si no se cumple el enunciado de Carnot-Kelvin, tampoco se satisface la condición de que la entropía de un sistema aislado tiene necesariamente que aumentar. Recíprocamente, si no se cumpliera la condición $\Delta S_{un} > 0$, podríamos imaginar una máquina tal como la de la Fig. 30, incumpliéndose así el enunciado de Carnot-Kelvin.

Supongamos ahora una máquina que no satisface el enunciado de Clausius, tal como la de la Fig. 31. La variación de entropía del universo para esta máquina será la suma de las variaciones de entropía de los dos depósitos térmicos y la del agente de transformación, que evidentemente es nula. Por consiguiente:

$$\Delta S_{un} = \frac{|Q_1|}{T_2} - \frac{|Q_1|}{T_1} = |Q_1| \left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2} \right)$$

Como $T_1 < T_2$, resulta $\Delta S_{un} < 0$. Del mismo modo, si no cumpliera que $\Delta S_{un} \leq 0$, se trataría de una máquina que no cumple el enunciado de Clausius.

10.6. Balances de entropía en sendas máquinas térmicas reversible e irreversible

Vamos a calcular el balance de entropía en dos máquinas térmicas, una reversible C y otra irreversible M.

Para poder compararlas, consideramos que en ambas el calor absorbido por ciclo es el mismo y que funcionan entre los mismos dos depósitos de calor (Fig. 32 y Fig. 33). Así, pues, las irreversibilidades de la máquina M se producen en el agente de transformación que describe el ciclo y en los intercambios de calor con los depósitos térmicos, pero no en ellos.

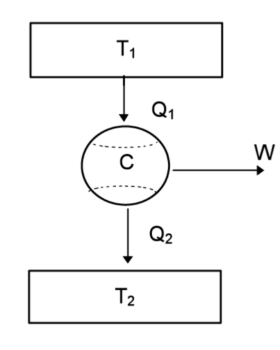


Figura 32: Máquina térmica reversible

Haciendo un balance de entropía en la máquina reversible C, se tiene:

$$\Delta S_{un} = \Delta S_{FC} + \Delta S_{FF} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2}$$

de forma que, de acuerdo con Ec. 28, S_{un}=0. Por el contrario, en la máquina irreversible:

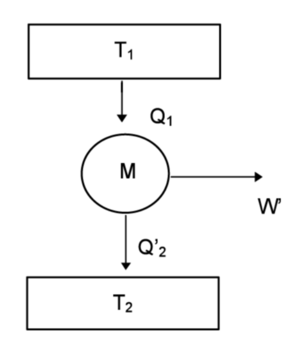


Figura 33: Máquina térmica irreversible

$$\Delta S_{un} = \Delta S_{FC} + \Delta S'_{FF} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{|Q'_2|}{T_2} > 0$$

y esta variación de entropía es positiva, siendo efectivamente, $|Q'_2| > |Q_2|$.

En la máquina reversible, el trabajo obtenido es:

$$W = Q_1 + Q_2 = Q_1 - T_2\,\Delta S_{FF} = Q_1 + T_2\,\Delta S_{FC}$$

mientras que en la irreversible,

$$W' = Q_1 + Q'_2 = Q_1 - T_2 \Delta S'_{FF}$$

Por consiguiente, la diferencia entre estos trabajos es:

$$W - W' = T_2\left(\Delta S_{FC} + \Delta S'_{FF}\right) = T_2 \Delta S_{un}$$

y análogamente:

$$|Q'_2| - |Q_2| = T_2 \Delta S_{un}$$

La relación entre el rendimiento térmico de ambas máquinas resulta:

(Ec. 50)

Como era de esperar, cuanto más irreversible es una máquina, es decir, cuanto mayor es la producción de entropía en ella, menor es su rendimiento térmico. En definitiva, esa conversión de energía calorífica en mecánica se realiza con peor eficiencia. Además, cuanta más alta sea la temperatura del foco frío (T_2), mayor es el efecto de las irreversibilidades.

La entropía proporciona, pues, una manera muy simple de valorar las pérdidas del trabajo obtenido (o el exceso de trabajo a suministrar) como consecuencia de las irreversibilidades.

11. TERCER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

El Tercer Principio de la Termodinámica no tiene el carácter fundacional de los demás Principios, por lo que no afecta a la estructura de la misma. Nernst propone el siguiente enunciado del Tercer Principio, denominado también Teorema del calor:

"Para todo proceso reversible de un sistema en completo equilibrio interno se verifica que:

$$\lim_{T \to 0} \Delta S_T = 0 \text{ ''}$$

El enunciado de Planck dice:

"Cuando la temperatura tiende a cero, la entropía de cualquier sólido o de un líquido puro (en completo equilibrio interno) tiende indefinidamente a cero"

$$\lim_{T \to 0} S = 0$$

Un enunciado más general puede ser:

"Cuando la temperatura tiende a cero, la entropía de cualquier sustancia tiende indefinidamente a un mínimo"

$$\lim_{T \to 0} S(T, V) = \text{Mínimo}$$

Desde el punto de vista de la Ingeniería podemos definirlo de forma coherente y eminentemente práctica como:

"El cero absoluto es inalcanzable mediante una serie finita de procesos termodinámicos que permitan enfriar un sistema".

11.1. Móvil Perpetuo de Tercera Especie (MP3)

Un sistema que alcance la temperatura del cero absoluto (0 K) es un Móvil Perpetuo de Tercera Especie (MP3), lo que es imposible.

12. PROCESOS INDUSTRIALES Y EXERGÍA

12.1. Características de los procesos industriales

El trabajo es una forma de energía de más calidad que el calor. Debido precisamente a su interés, en el estudio de la Termodinámica se ha aceptado la capacidad de producir trabajo como la medida de la calidad de la energía, de forma que el trabajo es la energía de comparación.

Cada tipo de energía podemos considerarlo constituido de dos partes: Una es la directamente transformable en trabajo y que llamaremos

exergía y, la otra, que no puede transformarse en trabajo, la llamaremos **anergía**.

El concepto de exergía permite desarrollar un método de análisis de un gran interés en el estudio termodinámico de los procesos industriales.

La mayoría de los procesos industriales se realizan en la atmósfera terrestre y son posibles gracias a que existen unas sustancias naturales que no están en equilibrio con esa atmósfera. Lo máximo que podemos obtener de una fuente se logra cuando reducimos su estado a uno de equilibrio termodinámico con la atmósfera. Cuando esto ocurre, ya no es posible ningún proceso útil y por esta razón, diremos que el sistema ha alcanzado "el estado muerto".

Imponiendo una serie de condiciones a esa transformación, en concreto, que sea reversible, el trabajo que se obtenga de esa fuente natural será el máximo posible.

Otro aspecto a considerar es que el trabajo obtenido de una fuente natural puede ser utilizado para trasformar el estado de un sistema presente pasivamente en la atmósfera, es decir, en equilibrio con ella, para conferirle así un valor económico.

El trabajo que se puede obtener, o bien, el que se requiere en un proceso determinado, va a depender de los factores siguientes:

1. De las características termodinámicas de la atmósfera.
2. Del tipo de sistema considerado.
3. De los tipos de interacción permitidos entre el sistema y la atmósfera.
4. De los estados inicial y final.
5. Del grado de irreversibilidad producido en el proceso.

Por tanto, lo que se denomina trabajo disponible, no puede ser descrito con una simple fórmula. No obstante, suelen introducirse unos modelos idealizados de atmósfera, sistema y tipos permitidos de interacción para considerar todos los casos posibles dentro de un pequeño número de categorías.

El modelo de atmósfera

El modelo de atmósfera que vamos a adoptar se concibe como una unión de un depósito térmico, un depósito de volumen y un depósito de masa. Hemos dicho que un depósito térmico, por definición, sólo puede intercambiar calor, manteniendo constante su temperatura y, además, todos los procesos que pueda experimentar internamente son reversibles. Por consiguiente, si en un proceso dado, llamamos Q al calor cedido por la atmósfera a un cierto sistema ($Q > 0$), las variables termodinámicas energía y entropía de la atmósfera se modifican en la forma siguiente, siendo T_a la temperatura de la atmósfera:

$$\Delta U_A = -Q \quad y \quad \Delta S_A = -\frac{Q}{T_a}$$

De modo similar, un depósito de volumen se define como un sistema que sólo puede intercambiar trabajo y que mantiene constante su presión. Además, en él sólo son posibles procesos reversibles. Si llamamos V_1 y V_2 el volumen inicial y final de un sistema sumergido en la atmósfera, el trabajo intercambiado con ella es $W_A = P_a (V_2 - V_1)$ y la variación del volumen y la energía de la atmósfera serán:

$$\Delta V_A = -(V_2 - V_1) \quad y \quad \Delta U_A = P_a (V_2 - V_1)$$

Las características del depósito de masa se estudian en la Termodinámica de Sistemas Multicomponentes. Como nos vamos a referir a sistemas cerrados, de forma que las únicas interacciones posibles con la atmósfera supondrán intercambio de calor y/o trabajo, pero no de masa, no nos afecta.

Para esta situación restringida, en la que la atmósfera es considerada como la suma de un depósito de energía y de volumen, la variación de sus variables extensivas en un proceso dado, están ligadas por la relación siguiente:

$$\Delta U_A = T_a \; \Delta S_A - P_a \, \Delta V_A \qquad \text{(Ec. 51)}$$

Aunque la atmósfera, por sí sola, no es capaz de producir trabajo, determina a través del valor de sus variables intensivas P_a y T_a, el potencial de trabajo del conjunto sistema-atmósfera.

En efecto, el trabajo que se puede obtener de un cierto sistema se anula si no es posible ninguna interacción entre él y el ambiente, es decir, cuando se encuentra en "el estado muerto". Por tanto, el trabajo máximo que pueda obtenerse de un sistema dependerá, indudablemente, de ese estado muerto de referencia.

La teoría termodinámica no indica cual es precisamente el sistema que debe desempeñar ese papel de depósito de energía y volumen, esto es, de atmósfera. En la mayor parte de las aplicaciones, la atmósfera es elegida por argumentos basados en la utilidad. Sin embargo, las dificultades se presentan en las aplicaciones de la exergía al análisis de los procesos químicos, cuando hay que considerar que, además de calor y trabajo, el sistema puede intercambiar masa.

12.2. Concepto de trabajo disponible

Consideremos un sistema cerrado y la atmósfera. El sistema compuesto formado por ambos subsistemas lo denominaremos sistema combinado. Vamos a limitar nuestra atención, en primer lugar, a sistemas que interaccionan con la atmósfera a través de paredes rígidas y diatérmanas y, por supuesto, impermeables (Fig. 34).

Supongamos que el sistema experimenta un proceso, en general irreversible, y sean 1 y 2 los estados inicial y final del mismo. Refiriéndonos al sistema combinado, el Primer Principio nos permite escribir que:

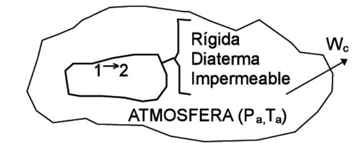


Figura 34: Concepto de trabajo disponible

$$\Delta E_C = -W_C \qquad \text{(Ec. 52)}$$

donde W_C es el trabajo intercambiado e E_C:

$$\Delta E_C = \Delta E + \Delta U_A = U_2 - U_1 + E_{C2} - E_{C1} + E_{P2} - E_{P1} + \Delta U_A \qquad \text{(Ec. 53)}$$

Teniendo en cuenta la relación Ec. 51, en la que $V_A = 0$ al ser la pared rígida, resulta:

$$-W_C = \Delta E + T_a \Delta S_A \qquad \text{(Ec. 54)}$$

De acuerdo con el Segundo Principio, se tiene que:

$$\Delta S + \Delta S_A = S_C \qquad \text{(Ec. 55)}$$

siendo S_C la entropía producida en el sistema como consecuencia de las irreversibilidades. Efectivamente, en la atmósfera no hay creación de entropía de acuerdo con el modelo utilizado. Sustituyendo ΔS_A según la igualdad anterior en la Ec. 54, se obtiene:

$$W_C = E_1 - E_2 - T_a(S_1 - S_2) - T_a S_C \qquad \text{(Ec. 56)}$$

y si no se consideran las variaciones de energía cinética y potencial, entonces:

$$W_C = U_1 - U_2 - T_a(S_1 - S_2) - T_a S_C \qquad \text{(Ec. 57)}$$

Puesto que según el Segundo Principio S_c 0, resulta que:

$$W_C^{dis} = U_1 - U_2 - T_a(S_1 - S_2) \qquad \text{(Ec. 58)}$$

siendo W_C^{dis} el trabajo máximo que puede obtenerse del sistema combinado entre los estados 1 y 2, siendo T_a la temperatura del ambiente.

Si el sistema se deforma, la superficie que lo limita ya no es rígida sino móvil, por lo que habrá que considerar la inclusión del trabajo $P_a (V_2 - V_1)$, intercambiado entre el sistema y la atmósfera, de forma que la Ec. 54 se convierte ahora en:

$$W_C = -\Delta E + P_a \; \Delta V_A + T_a \; \Delta S_A \qquad \text{(Ec. 59)}$$

Por lo que el trabajo que se obtiene del sistema combinado es:

$$W_C = E_1 - E_2 - T_a (S_1 - S_2) + P_a (V_1 - V_2) - T_a S_C \quad \text{(Ec. 60)}$$

siendo el trabajo disponible:

$$W_C^{dis} = E_1 - E_2 - T_a (S_1 - S_2) + P_a (V_1 - V_2) \quad \text{(Ec. 61)}$$

En el caso de que sean nulas las variaciones de energía cinética y potencial del sistema:

$$W_C^{dis} = U_1 - U_2 - T_a (S_1 - S_2) + P_a (V_1 - V_2) \quad \text{(Ec. 62)}$$

12.3. Definición de la exergía física (termomecánica)

Podemos ahora definir una nueva variable a la que denominaremos exergía física (o termomecánica) y a la que representaremos con el símbolo B, siendo:

$$B = U - T_a S + P_a V - C \quad \text{(Ec. 63)}$$

donde C es una constante, cuyo valor será seleccionado de forma lógica más adelante. De acuerdo con esta definición, el trabajo que se obtiene del sistema combinado representado en la Fig. 34 (siendo nula la variación de energía cinética y potencial del sistema) es:

$$W_C = B_1 - B_2 - T_a S_C \quad \text{(Ec. 64)}$$

Y el trabajo disponible:

$$W_C^{dis} = B_1 - B_2 \quad \text{(Ec. 65)}$$

En todas estas consideraciones venimos suponiendo que los estados 1 y 2 están ya definidos. Cuando el sistema alcanza la presión ambiental P_a y la temperatura ambiental T_a, a ese estado lo denominaremos estado muerto (restringido), siguiendo a Keenan. Efectivamente, es un equilibrio restringido, en cuanto que el sistema alcanza el equilibrio térmico y mecánico con el ambiente, pero no el químico. Para obtener el máximo trabajo posible, el proceso que experimente el sistema entre el estado inicial y ese estado muerto ha de ser un proceso reversible.

Definimos la exergía física (termomecánica) de un sistema diciendo que es el trabajo disponible, cuando el estado final que alcanza el sistema es el estado muerto (restringido). Una consecuencia inmediata de esta definición es que debemos adoptar un valor nulo para la exergía física del sistema en el estado muerto restringido, es decir, $B_a = 0$. Esta condición fija, a su vez, la constante C que nos aparecía en la definición de B, ya que efectivamente:

$$C = U_a - T_a S_a + P_a V_a = G_a \qquad \text{(Ec. 66)}$$

de forma que esa constante aditiva es el potencial de Gibbs del sistema, cuando se encuentra a la presión y temperatura ambientales. Sustituyendo este valor de C en la Ec. 63, resulta la siguiente expresión para la exergía física:

$$B = U - T_a S + P_a V - G_a$$

O también:

$$B = U - U_a - T_a (S - S_a) + P_a (V - V_a) \qquad \text{(Ec. 67)}$$

Por tanto, la exergía física de un sistema se puede considerar como la medida de su capacidad para realizar trabajo, dependiendo esa capacidad de la forma en que se encuentra acoplado con la atmósfera. Así, si la pared que lo limita fuera fija en lugar de móvil, hubiéramos obtenido que el máximo

trabajo que se puede obtener del sistema combinado, es decir, la exergía física del sistema, es:

$$B = U - U_a - T_a(S - S_a) = U - T_aS - F_a \qquad \text{(Ec. 68)}$$

que, evidentemente, es un caso particular de la expresión Ec. 67, cuando $V = V_a$.

La exergía física así definida es siempre positiva. En efecto, cuando un sistema cerrado se encuentra en un cierto estado de equilibrio, puede siempre modificar ese estado por interacción con el ambiente, hasta alcanzar el estado muerto restringido. Ese proceso se realiza como consecuencia del desequilibrio térmico y mecánico con el ambiente y, puesto que se realiza reversiblemente, siempre se obtendrá un trabajo del sistema combinado. Por consiguiente, $B > 0$, en todos los posibles estados en que $T \neq T_a$ y $P \neq P_a$. El valor mínimo de B, $B=0$, corresponde al estado muerto (restringido), es decir, cuando $T = T_a$ y $P = P_a$.

Estrictamente hablando, la exergía física B no es una variable termodinámica, ya que depende no sólo del estado del sistema, sino además, de las condiciones ambientales P_a y T_a. Ahora bien, fijadas esa presión y temperatura, el valor B depende únicamente del estado del sistema y, por consiguiente, en este sentido, se le puede considerar como una variable termodinámica extensiva, de forma que la variable específica correspondiente será:

$$b = \frac{B}{m} = u - u_a - T_a(s - s_a) + P_a(v - v_a) \qquad \text{(Ec. 69)}$$

12.4. Destrucción de exergía en los procesos irreversibles

Restando las expresiones Ec. 60 y Ec. 61, tenemos la siguiente diferencia:

$$W_c^{dis} - W_c = T_aS_c \qquad \text{(Ec. 70)}$$

La expresión anterior es proporcional a la entropía creada en el sistema como consecuencia de las irreversibilidades y depende igualmente de la temperatura ambiental. Cuanto más irreversible sea un proceso, mayor será la creación de entropía y, por lo tanto, el término de la derecha de la igualdad anterior será también mayor. Sustituyendo la Ec. 65 en esta igualdad, se tiene:

$$B_1 - B_2 = W_c + T_a\,S_c = W_c + I \qquad \text{(Ec. 71)}$$

Es decir, el trabajo obtenido del sistema combinado en un proceso irreversible es menor que la disminución de exergía del sistema, ya que $S_c > 0$. Por lo tanto, el término $T_a{\cdot}S_c$, al que representamos con el símbolo I y al que algunos autores le denominan irreversibilidad, representa la destrucción de exergía en el sistema. A la igualdad Ec. 71 se le suele conocer como la ecuación de Gouy-Stodola.

Las irreversibilidades, bien sean mecánicas, térmicas o químicas, originan destrucción de exergía, degradación de la calidad de la energía. Éste es, en definitiva, el significado de la irreversibilidad de mayor interés para un Ingeniero, preocupado por la eficiencia de los procesos y sus costes.

13. CONCLUSIONES

La Termodinámica Clásica desarrollada bajo la formulación de Clausius-Kelvin-Planck (CKP) forma parte de la propia Ingeniería Térmica, siendo una herramienta precisa, segura, eficaz y perfectamente válida. Pero es en manos de los Ingenieros cuando alcanza su máxima expresión al permitir resolver los problemas de la Sociedad, garantizando el bienestar, consiguiendo grandes avances, preparando el futuro. En definitiva, siendo garantes del progreso.

No es de extrañar que Albert Einstein (1879-1955), al que sin duda podemos calificar como el más grande Ingeniero del Espacio-Tiempo, dijera:

“La Termodinámica es la única teoría física de contenido universal que, en el marco de la aplicabilidad de sus conceptos básicos, estoy convencido de que nunca será destruida”.

A lo largo de la Historia, los Ingenieros han sido capaces de desarrollar todo tipo de productos y procesos. También han desarrollado modelos ideales de máquinas perfectas, sin ningún tipo de irreversibilidad, sin ningún rozamiento y, por tanto, imposibles de construir. No obstante, ha sido una gran aportación a la Ciencia, al Saber y al Progreso, porque permiten conocer el límite de lo posible, la situación de máximo rendimiento ideal y, por tanto, inalcanzable, lo que garantiza el ideal de la Técnica. Los Principios de la Termodinámica y la imposibilidad de los Móviles Perpetuos son una aportación más que provocó la admiración del físico ruso Iván P. Bazarov (1916-2005):

“La Segunda Ley de la Termodinámica es, sin lugar a dudas, una de las leyes más perfectas de la Física. Cualquier violación reproducible de la misma, por pequeña que sea, supondría grandes riquezas para el descubridor, así como un viaje a Estocolmo. Los problemas energéticos del mundo se resolverían de un plumazo… La Segunda Ley ha llamado la atención de poetas y filósofos y ha sido considerada como el mayor logro científico del siglo XIX. A Engels no le gustaba, ya que apoyaba la oposición al materialismo dialéctico, mientras que Pío XII la consideraba como una prueba de la existencia de un ser superior”.

Como decíamos ayer, mañana seguiremos con otras aportaciones de la Ingeniería Industrial al progreso, no sólo de la Ingeniería Térmica, para poder entender mejor el Decreto del 18 de septiembre de 1935 (Gaceta de Madrid, nº 263 de 20.09.1935) sobre las atribuciones profesionales de los Ingenieros Industriales, cuando afirmaba solemnemente:

“El progreso de la industria española y el haberla redimido, casi en su totalidad, de la dirección técnica extranjera, son la mejor prueba de la excelente labor realizada por los Ingenieros Industriales”.

Labor que hoy en día continúan, con el mismo mérito, capacidad, esfuerzo, dedicación, elegante sobriedad, excelentes resultados y vocación de servicio…

Muchas gracias.

14. ALGUNAS REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Bacon F. (1993). Advancement of learning. Encyclopaedia Britannica. Chicago.

[2] Baehr H. D. (1965). Technische Thermodynamik. Springer-Verlag. Berlin.

[3] Baehr H. D. (1979). Tratado moderno de Termodinámica. Ed. José Montesó. Barcelona.

[4] Bazarov I. P. (1964). Thermodynamics. Pergamon Press. Oxford.

[5] Bejan A. (2006). Advanced Engineering Thermodynamics. Wiley. New York.

[6] Benson R. S. (1977). Advanced Engineering Thermodynamics. Pergamon Press. London.

[7] Bird R. B., Stewart W. E. y Lightfoot E. N. (2007). Transport Phenomena. John Wiley & Sons. New York.

[8] Brodianski V. M. (1990). Móvil Perpetuo antes y ahora. Mir. Moscú.

[9] Buchdahl H. A. (1966). The Concepts of Classical Thermodynamics. Cambridge University Press. New York.

[10] Callen H. B. (1960). Thermodynamics. John Wiley & Sons. New York.

[11] Carnot S. (1824). Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance. Chez Bachelier, Libraire. Paris.

[12] Fer F. (1971). Thermodynamique Macroscopique. Gordon and Breach. Paris.

[13] Fourier J. (1822). La théorie analytique de la chaleur. Chez Firmin Didot, Père et fils. Paris.

[14] Fowler R. H. y Guggenheim E. A. (1949). Statistical Thermodynamics. Cambridge University Press. New York.
[15] Galilei G. (1954). Dialogues concerning two new sciences. Dover. New York.
[16] Hatsopoulos G. N. y Keenan J. H. (1965). Principles of General Thermodynamics. Wiley. New York.
[17] Hatsopoulos G. N. y Keenan J. H. (1983). Principles of General Thermodynamics. R. E. Krieger Publishing Company. Florida.
[18] Haywood R. W. (1980). Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientists. J. Wiley. Chichester.
[19] Helmholtz H. von (1847). Über die Erhaltung der Kraft. Reimer. Berlin.
[20] Hempel C. G. (1988). Fundamentos de la formación de conceptos en ciencia empírica. Alianza Editorial. Madrid.
[21] James A. M. (1976). A Dictionary of Thermodynamics. Wiley. New York.
[22] Jones J. B. y Hawkins G. A. (1996). Engineering Thermodynamics. Prentice-Hall International. New York.
[23] Kestin J. (1979). A Course in Thermodynamics. Hemisphere Publishing Corporation. Washington.
[24] Kotas T. J. (1995). The exergy method of thermal plant analysis. Krieger Publishing Company. Florida.
[25] Lewis G. B. y Randall, M. (1961). Thermodynamics. McGraw-Hill Book Company. New York.
[26] Martínez I. (1992). Termodinámica Básica y Aplicada. Dossat. Madrid.
[27] Münster A. (1970). Classical Thermodynamics. Wiley-Interscience. New York.
[28] Pippard A. B. (1964). The Elements of Classical Thermodynamics. Cambridge University Press. New York.
[29] Poincaré H. (1963). Ciencia y Método. Tercera edición. Espasa-Calpe. Madrid.
[30] Quinn T. J. (1983). Temperature. Academic Press. London.

[31] Reynolds, W. C., Perkins, H. C. (1977). Engineering thermodynamics. McGraw-Hill. New York.

[32] Roberts J. K. y Miller A. R. (1958). Heat and Thermodynamics. Blackie and Sons. London.

[33] Saad M. A. (1971). Termodinámica. Teoría y aplicaciones técnicas. Urmo. Bilbao.

[34] Sala J. M. (1987). Termodinámica de Fluidos y el Método de Análisis Exergético. Universidad del País Vasco. Leioa.

[35] Sala J. M. y López L. M. (2000). Termodinámica Fundamental. Universidad de La Rioja. Logroño.

[36] Sala J. M. y López L. M. (2002). Termodinámica Química. Ochoa. Logroño.

[37] Sala J. M., López L. M. y De la Peña V. (2000). Termodinámica Aplicada. Universidad de La Rioja. Logroño.

[38] Shames I. M. (1962). Mechanics of Fluids. McGraw-Hill. New York.

[39] Sisson L. E. y Pitts D. R. (1972). Elements of Transport Phenomena. McGraw-Hill Inc. New York.

[40] Slattery J. C. (1971). Momentum, Energy and Mass Transfer in Continua. McGraw-Hill. New York.

[41] Smith, J. M., Van Ness, H. C. (1959). Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw-Hill. New York.

[42] Sommerfeld A. (1964). Thermodynamics and Statistical Mechanics. Academic Press. London.

[43] Szargut J. (2005). Exergy method, technical and ecological applications. WIT Press. Boston.

[44] Tejerina A. F. (1976). Termodinámica. Paraninfo. Madrid.

[45] Thompson P. A. (1972). Comprensible-fluid Dynamics. McGraw-Hill. New York.

[46] Truesdell C. (1968). Essays in the History of Mechanics. Springer-Verlag. Berlin.

[47] Wark K. (1984). Termodinámica. McGraw-Hill. Madrid.

[48] Wark K. y Richards D. E. (2000). Termodinámica. Sexta edición. McGraw-Hill/Interamericana de España. Madrid.

[49] Zemansky M. W. (1968). Heat and Thermodynamics. An Intermediate Textbook. Fifth Edition. McGraw-Hill Book Company. New York.

[50] Zemansky M. W. y Dittman R. H. (1984). Calor y Termodinámica. McGraw-Hill. Madrid.

[51] Zemansky M. W. y Van Ness M. C. (1972). Termodinámica Técnica Fundamental. Aguilar. Madrid.

[52] Ziegler H. (1983). An Introduction to Thermomechanics. North-Holland. Amsterdam.

